



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Instituto de Química

Departamento de Química Orgânica

JOCASTA NEVES LIBÓRIO DE AVILA

RIO DE JANEIRO

Julho de 2013

Jocasta Neves Libório de Avila

**NANOPARTÍCULAS DE POLIESTIRENO COMO CARREADORES
DE SURFACTANTE PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE
PETRÓLEO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado ao Instituto de
Química da Universidade Federal
do Rio de Janeiro, como parte dos
requisitos necessários à obtenção
do grau de Químico com
Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. Regina Sandra Veiga Nascimento, Ph.D.

Co-Orientador: Prof. Jorge de Almeida Rodrigues Jr., DSc.

Rio de Janeiro

Julho de 2013

AGRADECIMENTOS

A minha conquista e satisfação eu dedico a minha irmã Jacinay por ter me proporcionado a oportunidade de estudar em uma das melhores universidades do Brasil e por ter me dado força para os desafios por mim encontrados, tais como essa monografia.

Agradeço a colaboração direta e indireta de algumas pessoas para a realização desse projeto e, aqui manifesto minha gratidão:

À professora Regina Sandra que não apenas é uma excelente professora e orientadora, como é uma pessoa especial que irradia alegria e simpatia por onde passa. Obrigada pela orientação, compreensão e incentivo.

Ao professor Jorge pela orientação, críticas, sugestões e pela amizade.

Ao Jônatas pelo grande incentivo, paciência, boa vontade em compartilhar conhecimento e, acima de tudo pelas boas risadas.

Ao Leonardo pelos bons papos que me agregaram bastante conhecimento.

Ao Seu Luiz e ao Ari por me manterem acordada com seus deliciosos cafés nos momentos de cansaço extremo e por ouvirem minhas lamentações da universidade.

À Lorraine e à Aurora por terem me ouvido inúmeras vezes falar sobre este trabalho, sempre sugerindo melhores termos e frases a serem faladas. E, por terem participado ativamente na apresentação de alguns dos resultados desta monografia.

Aos funcionários do Polo de Xistoquímica, em especial a Luciane que sempre esteve à disposição, fazendo tudo com boa vontade e simpatia.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis e à Petrobras pelo apoio financeiro.

À Gisely por acreditar na minha capacidade, torcer por mim e me ensinar a dar os primeiros passos na universidade.

Aos meus irmãos Jonathas e Jacira, mesmo distantes, que nunca me deixaram faltar alegria e carinho.

Em especial agradeço ao meu tio Antônio pela maravilhosa educação e criação.

“A persistência é o menor caminho do êxito.”

Charles Chaplin.

RESUMO

Avila, Jocasta Neves Libório. NANOPARTÍCULAS DE POLIESTIRENO COMO CARRREADORES DE SURFACTANTE PARA RECUPERAÇÃO AVANÇADA DE PETRÓLEO. Rio de Janeiro, 2013. Projeto final de curso (Química com Atribuições Tecnológicas). Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Atualmente, mesmo após a aplicação de sofisticadas técnicas de recuperação primária e secundária, uma grande parte do óleo permanece aderido às rochas reservatório e não chega a ser produzido. De uma maneira geral, surfactantes podem ser utilizados para diminuir a tensão interfacial dos sistemas água/óleo no interior das rochas reservatório aumentando a produção. Entretanto, a utilização de surfactantes na recuperação avançada de petróleo (EOR) apresenta uma grande desvantagem proveniente da imensa perda de surfactantes por adsorção na superfície das rochas reservatório. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologia que torne possível a chegada do surfactante na região desejada da rocha reservatório, ou seja, o desenvolvimento de um material que não sofra alterações ao longo do percurso, com a capacidade de incorporar o surfactante e transportá-lo até a região onde se encontra o óleo cru, a fim de reduzir a tensão interfacial água/óleo e possibilitar a remoção da maior quantidade possível de óleo remanescente na rocha reservatório. Deste modo, o principal objetivo desse trabalho consistiu na obtenção de nanopartículas de poliestireno reticulado (NPPS) a partir da polimerização do estireno/divinilbenzeno em emulsão na presença de surfactante, que fossem capazes de permear pelos poros da rocha e liberar o surfactante contido nas nanopartículas nos sítios contendo óleo. O trabalho se baseou, então, na avaliação da capacidade de inchamento das NPPS em óleo, seguido da liberação do surfactante e avaliação do desempenho das NPPS em sistemas água/óleo por meio de medidas de tensão interfacial. Com base nesta proposta, nanopartículas de poliestireno reticulado (NPPS) foram sintetizadas por polimerização de estireno/divinilbenzeno em emulsão na presença de surfactante, obtendo-se partículas esféricas com diâmetro médio entre 50 e 400 nm, de acordo com a natureza e concentração do surfactante utilizado. O tamanho médio e a morfologia das NPPS foram determinados por Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A capacidade de inchamento em óleo das partículas reticuladas foi avaliada por PCS e, o modelo proposto para a liberação controlada do surfactante foi verificado por medida de tensão interfacial em sistemas

água/óleo. Observou-se que os sistemas avaliados apresentaram um percentual de redução da tensão interfacial de aproximadamente 80%.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1: Exemplo de surfactante, Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	Pág 23
Figura 3.2: Processo de micelização e determinação da CMC de um surfactante por meio de medidas de tensão superficial (Adaptado de SANTOS, 2007)	25
Figura 3.3: Exemplo de reação de polimerização por poliadição: formação de poliestireno a partir de estireno e um iniciador de radical livre	26
Figura 3.4: Exemplo de reação de polimerização por policondensação: formação de nylon e água a partir de ácido adípico e hexametilendiamina	27
Figura 3.5: Etapas da polimerização em emulsão. Adaptado de http://enq.ufsc.br/disci/eqa5517/pratica_polimerizacao.pdf (04/05/13)	29
Figura 3.6: Tipos de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada	33
Figura 3.7: Reação de polimerização do estireno para obtenção de poliestireno linear	34
Figura 3.8: Reação de polimerização do estireno/DVB para obtenção do poliestireno reticulado (estrutura tridimensional)	35
Figura 4.1: (a) Aparelhagem utilizada para a realização das reações de polimerização em emulsão e (b) aspecto visual do produto final (NPPS em suspensão aquosa-suspensão original)	39
Figura 4.2: Estrutura química do NFE-10 (n= 10)	41
Figura 4.3: Zetasizer Malvern utilizado para determinação do diâmetro médio das NPPS por meio da técnica de PCS	43
Figura 4.4: Sonicador Hielscher utilizado para re-suspender as NPPS em água e em heptol	44
Figura 4.5: Espectrofotômetro Bioespectro utilizado para quantificar o NFE-10 retido pelas NPPS	46
Figura 4.6: (A) Cubeta contendo a FA e FO para medida de tensão interfacial. (B) Tensiômetro Kruss utilizado para obter as medidas de tensão interfacial de sistemas água/óleo por meio do método do anel de <i>Du Nouy</i>	47
Figura 5.1: Gráficos de distribuição de tamanho de partícula (NPPS-SDS) obtidos por PCS. (A) Amostra 01, (B) amostra 02, (C) amostra 03, (D) amostra 04 e (E) amostra 05	51

Figura 5.2: Gráficos de distribuição de tamanho de partícula (NPPS-NFE10) obtidos por PCS. (A) Amostra 06, (B) amostra 07, (C) amostra 08, (D) amostra 09 e (E) amostra 10, (F) amostra 11, (G) amostra 12 e (H) amostra 13	52
Figura 5.3: Micrografias das NPPS-SDS obtidas por MEV com ampliação de 30000X e barra de escala de 0,5 μm : (A) amostra 01, (B) amostra 02, (C) amostra 03, (D) amostra 04 e (E) amostra 05	54
Figura 5.4: Micrografias das NPPS-NFE10 obtidas por MEV com ampliação de 20000X e barra de escala de 1,0 μm : (A) amostra 06, (B) amostra 07, (C) amostra 08, (D) amostra 09, (E) amostra 10, (F) amostra 11, (G) amostra 12 e (H) amostra 13	55
Figura 5.5: Gráficos de distribuição de tamanho de partícula (NPPS-SDS) em água (letra) e em heptol (letra'): (A, A') amostra 01, (B, B') amostra 02, (C, C') amostra 03, (D, D') amostra 04 e (E, E') amostra 05	57
Figura 5.6: Gráficos de distribuição de tamanho de partícula (NPPS-NFE10) em água (letra) e em heptol (letra'): (A, A') amostra 06, (B, B') amostra 07, (C, C') amostra 08, (D, D') amostra 09, (E, E') amostra 10, (F, F') amostra 11, (G, G') amostra 12 e (H, H') amostra 13	60
Figura 5.7: Gráfico correspondente à capacidade de inchamento em heptol das NPPS-NFE10 com o grau de reticulação do polímero (teor de DVB)	62
Figura 5.8: Varredura do espectro eletromagnético na região do UV com solução de NFE-10 (3CMC)	64
Figura 5.9: Curva padrão de NFE-10 a 275 nm com soluções variando entre 0 e 10CMC	64
Figura 5.10: Modelo esquemático para o mecanismo de atuação das NPPS quando em contato com o óleo (petróleo)	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Classificação dos surfactantes (Fonte: SHRMAMM, 2010)	Pág 24
Tabela 4.1: Reagentes utilizados em toda metodologia experimental e suas respectivas características relevantes para a realização dos processos	38
Tabela 4.2: Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização em emulsão na presença de SDS	40
Tabela 4.3: Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização em emulsão na presença de NFE-10	41
Tabela 5.1: Diâmetro médio das NPPS-SDS na suspensão aquosa original e respectivos índices de polidispersão de acordo com o grau de reticulação e concentração de surfactante, determinados por PCS. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{SDS} = 2,4 \text{ mM}$, (b) $C_{SDS} = \text{CMC}$ e (c) $C_{SDS} = 3\text{CMC}$	50
Tabela 5.2: Diâmetro médio das NPPS-NFE-10 na suspensão aquosa original e respectivos índices de polidispersão de acordo com grau de reticulação e concentração de surfactante, determinados por PCS. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{NFE10} = \text{CMC}$, (b) $C_{NFE10} = 3\text{CMC}$ e (c) $C_{NFE10} = 10\text{CMC}$	52
Tabela 5.3: Diâmetro médio das NPPS-SDS re-suspensas em água e em heptol e respectivos índices de polidispersão em heptol de acordo com grau de reticulação e concentração de surfactante, determinados por PCS. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{SDS} = 2,4 \text{ mM}$, (b) $C_{SDS} = \text{CMC}$ e (c) $C_{SDS} = 3\text{CMC}$	56
Tabela 5.4: Diâmetro médio das NPPS-NFE10 re-suspensas em água e em heptol e respectivos índices de polidispersão em heptol de acordo com grau de reticulação e concentração de surfactante, determinados por PCS. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{NFE10} = \text{CMC}$, (b) $C_{NFE10} = 3\text{CMC}$ e (c) $C_{NFE10} = 10\text{CMC}$	59
Tabela 5.5: Tensão interfacial de sistemas água/heptol de acordo com o método de isolamento das NPPS-SDS da suspensão original. NPPS sintetizadas com 0,5% DVB e $C_{SDS} = 2,4 \text{ mM}$	62
Tabela 5.6: Concentração de NFE-10 eliminado via centrifugação. NPPS sintetizadas com $C_{NFE10} = 10\text{CMC}$	65
Tabela 5.7: Percentual de retenção de NFE-10 pelas NPPS em função do grau de reticulação e estimativa da massa de NFE-10 por grama de nanopartículas	66
Tabela 5.8: Medidas de tensão interfacial de sistemas NPPS-SDS/heptol. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{SDS} = 2,4 \text{ mM}$, (b) $C_{SDS} = \text{CMC}$ e (c) $C_{SDS} = 3\text{CMC}$	69

Tabela 5.9. Medidas de tensão interfacial de sistemas NPPS-NFE10/heptol para NPPS sintetizadas com 1,5% v/v de DVB 70

Tabela 5.10. Medidas de tensão interfacial de sistemas NPPS-NFE10/heptol em condições de alta salinidade. NPPS sintetizadas com $C_{\text{NFE10}} = 10\text{CMC}$ 71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs – Absorvância

C - Concentração

CMC – Concentração micelar crítica

Dm – Diâmetro médio

DVB – Divinilbenzeno

EOR – *Enhanced Oil Recovery* (Recuperação Avançada de Petróleo)

Heptol – Mistura contendo 75% em *n*-heptano e 25% em tolueno (simulação de petróleo)

KPS – Peroxidissulfato de potássio

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MM – Massa molar

n – Índice de refração

NFE-10 – Nonilfenol etoxilado com 10 unidades de óxido de etileno

NPPS – Nanopartícula de poliestireno reticulado

NPPS-NFE10 – Nanopartículas de poliestireno reticulado sintetizadas com NFE-10

NPPS-SDS – Nanopartículas de poliestireno reticulado sintetizadas com SDS

PCS – *Photon Correlation Spectroscopy* (Espectroscopia de correlação de fótons)

SDS – Dodecil sulfato de sódio

γ – Tensão interfacial

λ – Comprimento de onda

ρ - Densidade

SUMÁRIO

	Pág
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral	17
2.2 Objetivos específicos	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Métodos de recuperação de petróleo	19
3.1.1 Métodos convencionais de recuperação	19
3.1.2 Métodos especiais de recuperação	20
3.2 Surfactantes	22
3.2.1 Formação de micelas e concentração micelar crítica (CMC) de um surfactante	24
3.3 Polímeros e reações de polimerização	25
3.3.1 Tipos de reação de polimerização	26
3.3.2 Mecanismo cinético das reações de polimerização via radicais livres	27
3.4 Polimerização em emulsão: técnica empregada em polimerização por poliadição	28
3.4.1 Teorias clássicas – Polimerização em emulsão	29
3.4.2 Interação polímero surfactante	31
3.5 Polímeros nanoestruturados	31
3.6 Polímeros reticulados	32
3.6.1 Reticulação do poliestireno com DVB	33
3.7 Utilização de nanotecnologia em recuperação avançada de petróleo	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1 Materiais	38
4.2 Síntese de nanopartículas de poliestireno reticulado (NPPS)	39

4.2.1 Polimerização em emulsão na presença de SDS	40
4.2.2 Polimerização em emulsão na presença de NFE-10	40
4.3 Caracterização das NPPS	42
4.3.1 Determinação da distribuição de tamanho das NPPS por espectroscopia de correlação de fótons (PCS)	42
4.3.1 Morfologia das NPPS por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
4.4 Avaliação da capacidade de inchamento das NPPS de acordo com o meio de dispersão	43
4.5 Avaliação da capacidade de retenção de surfactante pela NPPS	44
4.5.1 NPPS-SDS	45
4.5.2 NPPS-NFE10	45
4.6 Avaliação da capacidade de liberação de surfactante pelas NPPS e desempenho do surfactante por meio de medidas de tensão interfacial	46
4.6.1 Em sistemas água/heptol	47
4.6.1.1 NPPS-SDS	47
4.6.1.2 NPPS-NFE10	48
4.6.2 Em sistemas salmoura/heptol	48
4.6.2.1 NPPS-NFE10	48
 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	 49
5.1 Síntese de NPPS	49
5.2 Caracterização das NPPS	49
5.2.1 Determinação da distribuição de tamanho das NPPS por espectroscopia de correlação de fótons (PCS)	49
5.2.1.1 NPPS-SDS	49
5.2.1.2 NPPS-NFE10	51
5.2.2 Determinação da forma das NPPS por Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
5.2.2.1 NPPS-SDS	53
5.2.2.2 NPPS-NFE10	54
5.3 Avaliação da capacidade de inchamento das NPPS de acordo com o meio de dispersão	56
5.3.1 NPPS-SDS	56
5.3.2 NPPS-NFE10	58
5.4 Avaliação da capacidade de retenção de surfactante pela NPPS	62

5.4.1 NPPS-SDS	62
5.4.2 NPPS-NFE10	63
5.4.2.1 Curva padrão de NFE-10 por Espectrofotometria de UV-Vís	63
5.4.2.2 Quantificação de NFE-10 retido pela NPPS	65
5.5 Modelo proposto para o mecanismo de atuação das NPPS	67
5.6 Avaliação da capacidade de liberação de surfactante pelas NPPS e desempenho do surfactante por meio de medidas de tensão interfacial	68
5.6.1 Em sistemas água/heptol	68
5.6.1.1 NPPS-SDS	68
5.6.1.2 NPPS-NFE10	70
5.6.2 Em sistemas salmoura/heptol	71
5.6.2.1 NPPS- NFE10	71
 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	 73
 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 74

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o foco das atenções da indústria de petróleo e gás, e da sociedade como um todo, tem se voltado para as novas descobertas de óleo, como as dos campos do pré-sal. Entretanto, 70% dos hidrocarbonetos líquidos produzidos hoje, no mundo, têm origem em campos maduros, os quais estão destinados a exercer um papel cada vez mais importante no cenário de fornecimento de energia. Por outro lado, as quantidades produzidas consistem em uma pequena fração (30-40%) do óleo total originalmente existente na rocha. A produção em campos maduros traz consigo um conjunto de desafios, que se estendem desde a difícil tarefa de tornar mais favorável a economia dos processos, até aos desafios relacionados à redução das excessivas quantidades de água produzidas juntamente com o petróleo. Conseqüentemente, a produção em campos maduros requer a criação de estratégias que possibilitem um aumento da produção de óleo e uma redução dos custos através da implementação de novas tecnologias (SHOWELL, 2005).

Para estimular a produção em campos maduros, estão disponíveis, já há algum tempo, algumas tecnologias que envolvem o uso de tensoativos. Estes, também chamados de surfactantes, são solubilizados em água e injetados nos reservatórios com diversos objetivos, entre os quais o de reduzir a tensão interfacial água/óleo e, assim remover a maior quantidade possível do óleo remanescente na rocha reservatório (THOMAS, 2001).

Entretanto, a utilização de surfactantes na recuperação avançada de petróleo (EOR) apresenta uma grande desvantagem proveniente da imensa perda de surfactantes por adsorção na superfície das rochas reservatório. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de tecnologia que torne possível a chegada do surfactante na região desejada da rocha reservatório, ou seja, o desenvolvimento de um material que não sofra alterações ao longo do percurso, com a capacidade de incorporar o surfactante e transportá-lo até a região onde se encontra o óleo cru, a fim de reduzir a tensão interfacial água/óleo e possibilitar a remoção da maior quantidade possível de óleo remanescente na rocha reservatório.

Neste contexto, o uso de nanotecnologia pode se mostrar promissor por meio do uso de nanopartículas que possam carrear o surfactante e consigam chegar até os poros das rochas reservatório, liberando o surfactante quando em contato com óleo com a finalidade de reduzir a tensão interfacial água/óleo e remover o petróleo que está fortemente aderido à superfície dos poros.

Assim, tendo em vista que os materiais nanoestruturados apresentam características favoráveis para utilização em EOR, como o tamanho da dimensão dos poros da rocha reservatório, a vasta utilização de nanoparículas poliméricas como carreadores de fármacos e o fato de nanopartículas poliméricas não terem sido exploradas com esta finalidade em EOR, este trabalho propõe a utilização de nanopartículas de poliestireno como carreadores de surfactante para recuperação avançada de petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver tecnologia capaz de minimizar a perda de surfactante no método químico de recuperação avançada de petróleo, utilizando nanopartículas poliméricas para carrear surfactante.

2.2 Objetivos específicos

- Obtenção de nanopartículas de poliestireno reticulado (NPPS) a partir da polimerização do estireno/divinilbenzeno (DVB) em emulsão na presença de surfactante.
- Avaliação do modelo proposto para a liberação controlada deste surfactante.
- Avaliação dos efeitos do grau de reticulação do polímero, da natureza e da concentração do surfactante:
 - No tamanho médio das nanopartículas;
 - Na capacidade de inchamento das nanopartículas em óleo;
 - Na capacidade de liberação do surfactante;
 - Na redução de tensão interfacial em sistemas água/óleo.
- Avaliação do efeito da salinidade (condição de reservatório) nas medidas de tensão interfacial para os sistemas água/óleo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Métodos de recuperação de petróleo

Os métodos de recuperação de petróleo são quase tão antigos quanto a indústria de petróleo, pois foram desenvolvidos para se obter uma maior produção de óleo do aquela que se conseguiria obter pelo uso da energia potencial do poço.

Inicialmente as técnicas utilizadas para aumentar a produção de petróleo baseavam-se apenas na repressurização do poço por meio da injeção de um fluido cuja finalidade era deslocar os fluidos que se encontravam no meio poroso e ocupar o espaço deixado por estes. Como nem sempre o aspecto mais crítico do fluxo dos fluidos nos meios porosos é a baixa pressão, a simples injeção de fluidos para deslocar outros fluidos nem sempre resultava em sucesso. Como resultado da observação e da análise dos comportamentos dos meios porosos quando sujeitos a injeção de fluidos, surgiram os diversos processos que se conhecem atualmente.

Sendo assim, THOMAS (2001) descreve os métodos de recuperação de petróleo como métodos convencionais e métodos especiais de recuperação. Os métodos convencionais envolvem processos cujas tecnologias são bem conhecidas e o grau de confiança na aplicação é bastante elevado, como no caso da injeção de água e gás, enquanto que os métodos especiais envolvem processos mais complexos e cujas tecnologias ainda não estão satisfatoriamente desenvolvidas.

3.1.1 Métodos convencionais de recuperação de petróleo

Os métodos convencionais de recuperação de petróleo, também conhecidos como recuperações primária e secundária, são definidos de acordo com o exposto abaixo.

Método de recuperação primária: baseia-se na depleção natural do poço, ou seja, este método utiliza a energia potencial do poço que, por diferença de pressão expulsa o óleo dos poros da rocha reservatório. No entanto, com o tempo a produção vai diminuindo e algumas mudanças vão ocorrendo nas propriedades do óleo, como o aumento da viscosidade, a diminuição da pressão e da densidade, fazendo-se necessário a utilização de outros métodos para melhorar o rendimento da produção. Deste modo, tem início a recuperação secundária.

Método de recuperação secundária: este método se baseia na injeção de fluidos, que, por um processo puramente mecânico conseguem deslocar o óleo móvel dos poros da rocha. Nestes processos não existe nenhuma interação química entre o fluido injetado (deslocante) e o fluido do reservatório (deslocado). Geralmente são utilizados água e gases como o dióxido de carbono com a finalidade de empurrar o óleo para a região de produção (THOMAS, 2001). Entretanto, esses fluidos deslocantes não são miscíveis no óleo e existe, portanto, uma tensão interfacial entre eles. Neste processo de recuperação secundária a viscosidade do petróleo é alta e devido à grande tensão interfacial entre o óleo e a água, esta percorre caminhos preferenciais ao óleo (CURBELO, 2006).

Desse modo, são inseridos os métodos especiais de recuperação, também chamados de recuperação terciária, melhorada ou avançada, que tendem a minimizar estes efeitos e aumentar a produção de petróleo. Estes métodos se encontram divididos em métodos térmicos, miscíveis, químicos e microbiológicos.

3.1.2 Métodos especiais de recuperação de petróleo

De acordo com THOMAS (2001), os métodos especiais de recuperação são também conhecidos como recuperação terciária ou EOR (*Enhanced Oil Recovery*) e são empregados quando os processos convencionais resultaram em baixo rendimento. A baixa produção de óleo resultante do uso da recuperação secundária está atrelada basicamente à alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo.

Se o fluido injetado tiver viscosidade muito menor que a do petróleo, o fluido se moverá mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção sem deslocar o petróleo. Além disso, grande parte do óleo fica retido no interior dos poros da rocha devido à atuação de forças capilares, uma vez que as altas tensões interfaciais reduzem a capacidade do fluido injetado de desalojar o óleo do reservatório para fora dos poros, resultando em saturações residuais elevadas de óleo nas regiões já contatadas pelo fluido injetado.

As duas situações acima definem a forma de atuação dos métodos especiais de recuperação.

Métodos térmicos: são processos que se baseiam na redução da viscosidade do óleo com o aumento da temperatura. Este método envolve a adição de vapor, de água quente ou pela combustão *in situ*. Tanto a injeção de vapor como de água quente têm a finalidade de transferir calor para o fluido do reservatório quando em contato com o mesmo, reduzindo a sua viscosidade. Por outro lado, a combustão *in situ* se baseia na injeção de ar quente que conduz à combustão de parte do óleo, por meio de sua oxidação, e o calor gerado dentro do próprio reservatório faz com que o óleo tenha sua viscosidade reduzida.

Métodos miscíveis: baseiam-se na injeção de gases, como gás carbônico, metano e gás natural, que têm a finalidade de reduzir a viscosidade do óleo, quando miscíveis ou parcialmente miscíveis nele (THOMAS, 2001).

Nem sempre estes gases são miscíveis no petróleo e, para que isso ocorra se faz necessário o uso de uma mínima pressão de miscibilidade, que está associada à composição do óleo, à pureza do gás e às condições de temperatura e pressão do reservatório.

Pelo método de injeção de gases na recuperação secundária, a pressão se encontra abaixo da mínima pressão de miscibilidade, enquanto que no método miscível de recuperação terciária, a pressão do gás está acima da mesma.

Deste modo os gases, quando miscíveis ou parcialmente miscíveis, provocam o inchamento do óleo, melhorando sua fluidez.

Neste contexto, outro método muito utilizado, baseia-se na injeção alternada de gás e água (WAG – *Water-alternating-gas*), no qual o gás (CO₂) é injetado, melhorando a fluidez do óleo, seguido da injeção de água que desloca o óleo para a produção (TZIMAS, *et. al.* 2005).

Métodos Químicos: são processos que levam em consideração a interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. Neste processo destacam-se o uso de polímeros, surfactantes, álcalis e ASP (álcali-surfactante-polímero).

Polímeros são adicionados à água de injeção para tornar sua mobilidade semelhante a do óleo, evitando que a água percorra um caminho preferencial, aumentando, assim a eficiência de varrido (CURBELO, 2006).

Segundo THOMAS (2001), a adição de surfactantes tem a finalidade de reduzir as altas tensões na interface entre a água e o óleo, aumentando a eficiência de deslocamento.

Do mesmo modo atuam os produtos da reação entre o álcali (geralmente hidróxido de sódio) e os ácidos orgânicos presentes no petróleo (geralmente ácidos graxos), pois estas reações têm como produto surfactantes.

No entanto, há grande perda destes surfactantes por adsorção na rocha reservatório, sendo, portanto, necessário um método mais eficiente como a injeção de ASP. Este processo se baseia na injeção inicial de álcali com a finalidade de formar surfactantes aniônicos no reservatório para que estes se adsorvam na rocha, tornando a superfície da rocha reservatório carregada negativamente.

Na sequência, são adicionadas soluções de surfactante com caráter aniônico, o qual é repelido pelas cargas negativas da superfície da rocha, atuando então, apenas na interface entre a água e o óleo, evitando as perdas por adsorção. Deste modo é aumentado o deslocamento do óleo e, por último são injetados os polímeros para aumentar a eficiência do varrido (WANG, 2003).

Também são injetadas microemulsões, também conhecidas como solução micelar, que por um processo miscível consegue aumentar o deslocamento diminuindo a viscosidade do óleo (THOMAS, 2001).

Métodos microbiológicos: consistem na injeção de microorganismos ou bactérias, que, por processos biológicos, produzem no interior do poço diversas substâncias que provocarão os mais diversos efeitos no reservatório, aumentando a recuperação do petróleo (THOMAS, 2001).

3.2 Surfactantes

Os surfactantes (do inglês *surface active*) são também conhecidos como agentes tensoativos e têm a propriedade de se adsorver nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e líquido-sólido, reduzindo a tensão interfacial entre estes materiais. Este efeito é devido à sua estrutura química, que por apresentar grupos polares (hidrofílicos) e grupos apolares (hidrofóbicos), possui duas solubilidades diferentes associadas (MITTAL, 1979), conforme exemplificado na Figura 3.1.

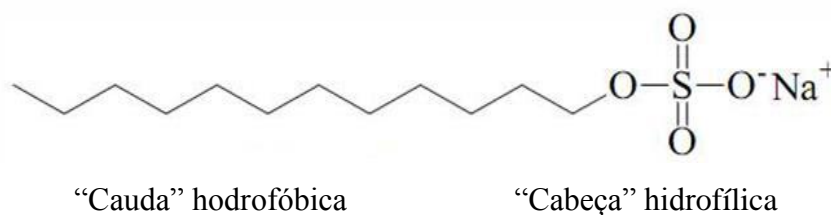


Figura 3.1. Exemplo de surfactante, Dodecil Sulfato de Sódio (SDS).

Estas substâncias são amplamente utilizadas na fabricação de produtos do nosso uso diário como cosméticos e materiais de limpeza, além de estarem presentes em inúmeros processos da indústria farmacêutica e petrolífera.

Entretanto, independentemente da área de atuação, os surfactantes são utilizados para conciliar substâncias sem afinidade, como a água e o óleo, pois apresentam a característica de alterar a tensão interfacial.

Os grupos apolares dos surfactantes são, geralmente, cadeias carbônicas com mais de 10 átomos de carbono e anéis aromáticos. Quanto aos grupos polares, se destacam os grupos iônicos e os não-iônicos e com base na natureza deste grupo, os surfactantes podem ser classificados conforme apresentado na Tabela 3.1. Os surfactantes aniônicos dissociam-se em água formando íons carregados negativamente na superfície ativa, enquanto que os surfactantes catiônicos, ao contrário, formam íons carregados positivamente na superfície ativa, quando dissociados em água.

Já os surfactantes não-iônicos apresentam-se como moléculas não dissociadas em água, sendo a sua solubilidade média atribuída à presença de grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura (SCHICK, 1987). São moléculas compatíveis quimicamente com a maioria dos outros surfactantes e não sofrem alterações consideráveis com a modificação do pH do meio em que estiverem inseridos.

Por outro lado, os surfactantes anfóteros possuem duplo caráter iônico. Diante de elevados valores de pH é predominante o surfactante aniônico, e diante de baixos valores de pH possuem propriedades de surfactante catiônico e no ponto isoelétrico apresentam-se como espécies zwitteriônicas com baixa solubilidade (ROSEN, 1978). Aminoácidos e betaínas são os principais exemplos de surfactantes pertencentes a esta classe.

Tabela 3.1 Classificação dos surfactantes (Fonte: SCHRAMM, 2010).

Classes	Exemplos	Estruturas
Aniônico	Dodecil sulfato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Catiônico	Cloreto de trimetil dodecil amônio	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
Não-iônico	Poli(óxido de etileno) hidrofobizado	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$
Anfotérico	Dodecil dimetil betaína	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

3.2.1 Formação de micelas e concentração micelar crítica de um surfactante (CMC)

Os surfactantes comportam-se como eletrólitos normais em soluções aquosas em regime diluído. Entretanto, em maiores concentrações apresentam um comportamento diferenciado, formando agregados organizados que são chamados de micelas, onde as partes hidrofílicas das moléculas de surfactante estão voltadas para o meio aquoso e as cadeias hidrofóbicas estão agrupadas e voltadas para o interior da micela.

Estes agregados se formam para evitar contatos energeticamente desfavoráveis entre as cadeias carbônicas apolares e a água, de modo a diminuir a energia livre do sistema. Esse processo de formação de micelas tem início na chamada concentração micelar crítica (CMC), que é característica do surfactante. A CMC de um surfactante pode ser determinada através da medida de tensão superficial para várias concentrações do surfactante a ser avaliado. A Figura 3.2 mostra um esquema do comportamento de um surfactante genérico na superfície da água e no seio da solução, em função da tensão superficial e da concentração.

A adição de surfactante à água tende a saturar toda a interface (situação B e C) de modo que a partir de uma concentração denominada concentração micelar crítica (CMC) ocorre a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A CMC é, então, a concentração acima da qual não há alteração na tensão superficial do sistema (SANTOS e colaboradores, 2007).

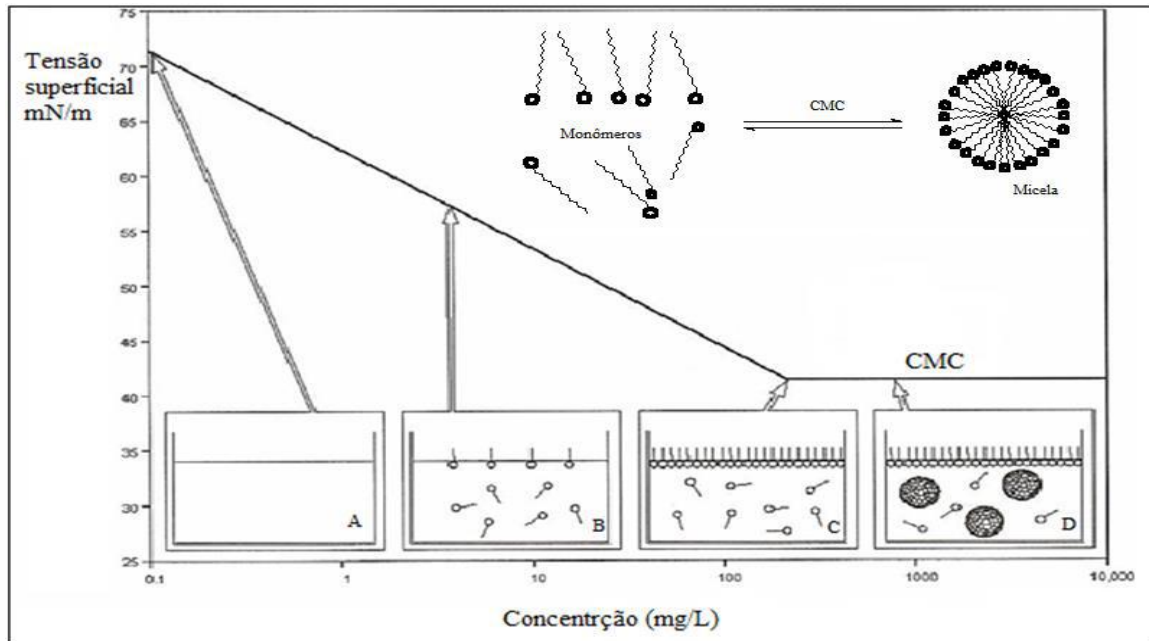


Figura 3.2. Processo de micelização e determinação da CMC de um surfactante por meio de medidas de tensão superficial (Adaptado de SANTOS, 2007).

A micelização resulta em uma variação acentuada das propriedades físico-químicas dos surfactantes em valores de concentração acima e abaixo da CMC. Por conta disso, os resultados gráficos de propriedades físico-químicas versus concentração de surfactante apresentarão uma mudança perceptível e intensa na inclinação da curva ou reta para uma pequena faixa de concentração, a partir da qual se obtém o valor da CMC.

3.3 Polímeros e reação de polimerização

Polímero é o nome que se confere a macromoléculas, com massa molar da ordem de 10^3 a 10^6 g/mol e que apresentam em sua estrutura repetidas unidades químicas conhecidas como meros.

O termo polímero vem do grego (muitas partes) e é indefinido, no sentido de que o menor tamanho da molécula não é especificado. Apesar de literalmente correto, nem toda molécula contendo alguns meros em sua estrutura pode ser chamada de polímero. Para que possam ser classificadas como polímero, as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa devem ser evidentes. Para polímeros de alta massa molar é atribuído o termo de alto polímero (do inglês *high polymer*) e para polímeros de baixa massa molecular o termo oligômeros (do grego: poucas partes).

Polímeros podem ser obtidos a partir de uma reação de polimerização, definida como a reação química que conduz à formação de polímeros (macromoléculas) a partir de monômeros.

Para cada polímero se define o grau de polimerização, que é o número de meros presentes em uma cadeia polimérica. No caso de haver mais de um tipo de mero na composição do polímero, ele é chamado de copolímero (MANO, 1985).

3.3.1 Tipos de reação de polimerização

Poliadição: ocorre por intermédio de três etapas reacionais principais: iniciação, propagação e terminação, todas com velocidades e mecanismos diferentes. Na iniciação ocorre a formação de espécies reativas (radicais livres) que atacam as moléculas monoméricas, iniciando o processo. Na propagação, o núcleo reativo formado na etapa inicial se adiciona a uma molécula de monômero, formando-se novo núcleo reativo, de cadeia maior, e assim sucessivamente. Esta etapa é conhecida como fase de crescimento da macromolécula. Na terminação ocorre a desativação de uma molécula em crescimento, que pode ocorrer de diferentes maneiras, interrompendo o crescimento da macromolécula. Nesta etapa podem ser utilizados inibidores que destroem os centros ativos como hidroquinona, oxigênio e enxofre.

Na poliadição não há subprodutos e o crescimento da cadeia é muito rápido (Figura 3.3). As espécies que reagem tem centros ativos que podem ser íons (polimerização aniônica ou catiônica) ou radicais (polimerização via radical livre), os quais acarretam um crescimento rápido e diferenciado, resultando desde o início em cadeias de alto peso molecular (MANO, 1985).

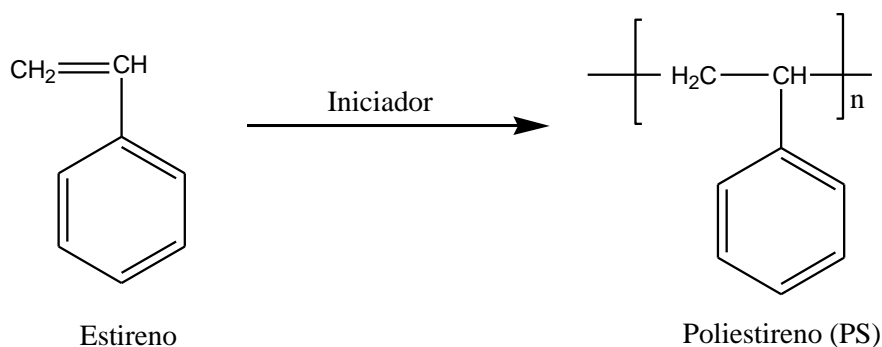


Figura 3.3. Exemplo de reação de polimerização por poliadição: formação de poliestireno a partir de estireno e um iniciador de radical livre.

Policondensação: é uma reação em etapas que ocorre pela eliminação de uma molécula menor e a formação de ligação entre dois monômeros, cada um contendo dois grupos, de modo que a reação possa ocorrer repetidamente produzindo uma macromolécula. O crescimento da cadeia polimérica é vagaroso e uniforme, alcançando massas moleculares altas quando se atingem altas conversões. Estas massas molares são geralmente da ordem de $1-2 \times 10^4$ g/mol.

O crescimento da cadeia depende da eliminação de moléculas pequenas, como água, ácido clorídrico e amônia, resultando em desaparecimento rápido das espécies monoméricas, sem com isso acarretar imediato crescimento da cadeia polimérica. E, portanto, na policondensação há subprodutos (Figura 3.4) (MANO, 1985).

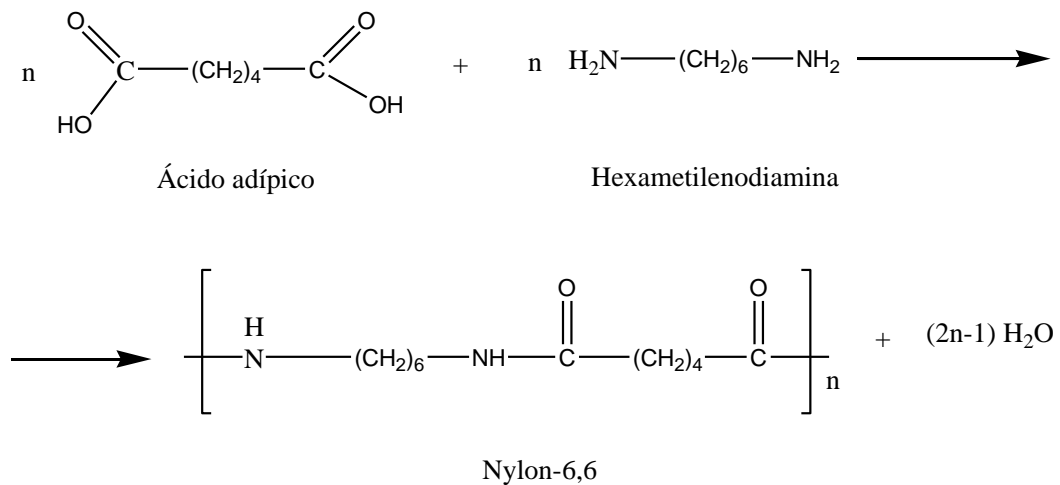
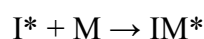


Figura 3.4. Exemplo de reação de polimerização por policondensação: formação de nylon e água a partir de ácido adípico e hexametilenodiamina.

3.3.2 Mecanismo cinético das reações de polimerização via radicais livres

Um esquema geral do mecanismo das poliadições é apresentado abaixo (MANO, 1985):

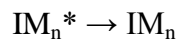
Iniciação (formação de um núcleo reativo):



Propagação (núcleo reativo se adiciona a monômeros, aumentando a cadeia):



Terminação (desativação da molécula em crescimento):



Onde:

I = molécula do iniciador,

M = monômero,

I* = espécie ativa (radical ou íon).

3.4 Polimerização em emulsão: técnica empregada em polimerização por poliadição

A polimerização em emulsão ocorre em um meio heterogêneo, composto pela fase contínua (geralmente a água é utilizada como agente de dispersão), monômero, emulsificante (surfactante) e iniciador.

A utilização da água como fase contínua apresenta algumas vantagens principalmente pelo fato de não ser tóxica, por possuir uma capacidade térmica elevada e permitir a solubilização de sais, além de ser economicamente favorável.

Nas polimerizações em emulsão, o monômero apresenta uma solubilidade limitada na fase aquosa, formando um sistema composto por duas fases (aquosa e orgânica). Nestes sistemas sob agitação, a fase orgânica encontra-se na forma de gotas dispersas na fase aquosa (contínua).

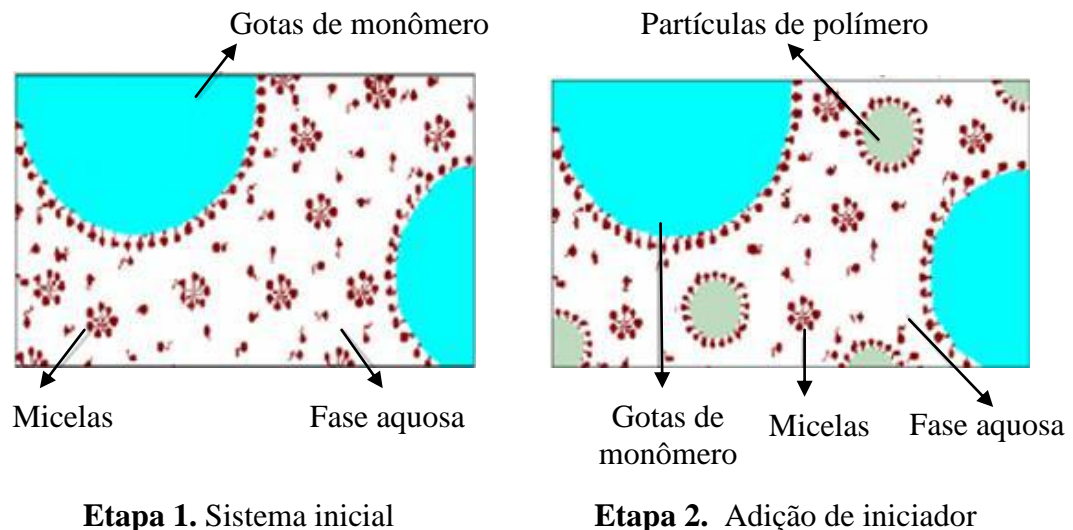
Quando são adicionadas pequenas quantidades de surfactante, este se encontra disperso na fase aquosa e na superfície das gotas de monômero e/ou partículas de polímero, estabilizando-as. A partir da CMC, formam-se as micelas, nas quais os grupos hidrofílicos do surfactante estão orientados para a fase aquosa e os grupos hidrofóbicos

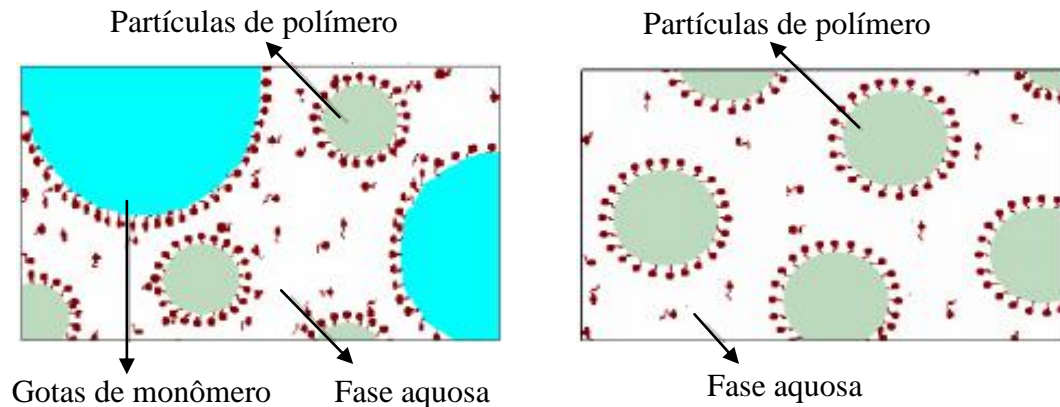
para o interior das micelas. Quando o sistema se encontra acima da CMC, a solubilidade aparente do monômero aumenta, já que este é parcialmente absorvido pela região hidrofóbica das micelas.

Os iniciadores utilizados nas reações de polimerização em emulsão são, geralmente, solúveis na fase aquosa. Após a adição do iniciador ao sistema, inicia-se a decomposição e a geração de radicais a uma velocidade que depende da natureza química do iniciador, do pH do meio e da temperatura do sistema (MANO, 1985).

3.4.1 Teorias clássicas – Polimerização em emulsão

Na Figura 3.5 está apresentada a teoria de HARKINS (1947), a qual propõe que inicialmente o sistema é composto por gotas de monômero estabilizadas pelo surfactante, pelas micelas contendo monômero dissolvido e pela fase contínua (aquosa). A polimerização em emulsão tem início com a adição de um iniciador solúvel na fase contínua, dando origem a uma nova fase composta por partículas de polímero (nucleação micelar) inchadas por monômero e estabilizadas por emulsificante (Etapa 1). Com o avanço da reação, maior quantidade de surfactante é requerida para estabilizar as partículas de polímero. Este processo de nucleação micelar é finalizado com o esgotamento das micelas (Etapa 2). Por fim, as gotas de monômero também desaparecem e a reação prossegue até o consumo completo do monômero dissolvido nas partículas de polímero (Etapa 3). Nesta etapa, ocorre um aumento da viscosidade das partículas (efeito gel), promovendo um aumento do número de radicais por partícula, pois a concentração de monômero decresce, de modo que ocorre um aumento da velocidade de polimerização.





Etapa 3. Final do período
de nucleação micelar.

Etapa 4. Monômero completamente
consumido.

Figura 3.5. Etapas da polimerização em emulsão. Adaptado de: http://enq.ufsc.br/disci/eqa5517/pratica_polimerizacao.pdf (04/05/13).

Um possível tratamento quantitativo para a teoria de Harkins foi proposto por SMITH e EWART (1948) que avaliaram 3 casos limites:

Caso 1: o número médio de radicais por partícula polimérica é muito menor que um, se a velocidade de saída de radicais dessas partículas for muito maior que a sua velocidade de entrada.

Caso 2: o número médio de radicais por partícula é aproximadamente igual a 0,5 e a velocidade de reação independe do tamanho das partículas poliméricas, se a velocidade de saída de radicais das partículas poliméricas for muito menor que a sua velocidade de entrada, que, por sua vez deve ser muito menor que a velocidade de terminação.

Caso 3: o número médio de radicais por partícula é muito maior que 1,0, se a velocidade de entrada de radicais nas partículas poliméricas for muito maior que a velocidade de terminação.

MIN e RAY (1974) fizeram uma revisão bibliográfica sobre os modelos de polimerização em emulsão e verificaram que a maioria deles são modificações ou adaptações destas teorias clássicas.

A polimerização em emulsão é grandemente empregada para poliadições, pois apresenta vantagens de fácil controle de temperatura, de conduzir a elevadas e homogêneas massas molares rapidamente com fácil agitação e com alta conversão, pois não acarreta aumento de viscosidade. Esta técnica apresenta como desvantagem a

difículdade de remoção completa do emulsificante, o que restringe as aplicações do material.

3.4.2 Interação polímero-surfactante

Alguns estudos foram realizados com a finalidade de se compreender a interação entre polímeros e surfactantes e nesse contexto pode-se destacar o trabalho de FOX *et. al.* (1998), no qual foi avaliada a interação entre polímeros neutros e o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) por titulação calorimétrica isotérmica (ITC). Como resultado, verificaram que a interação do sistema polímero/surfactante mais micelas mistas e surfactante livre é termodinamicamente estável e apresenta propriedades físico-químicas diferentes daquelas observadas apenas em soluções micelares. Além disso, verificaram que a manipulação destes sistemas pode levar a diferentes morfologias.

Por outro lado, WANG *et. al.* (1997) propuseram que o mecanismo para a interação entre polímero e surfactante é através da interação hidrofóbica, visto que estudaram a interação entre polímeros hidrofobicamente modificados e os surfactantes iônicos SDS e brometo de tetradeciltrimetil amônio (TTAB). Um resultado interessante deste estudo foi que as interações entre TTAB e os polímeros são muito mais fracas do que as interações entre SDS e os polímeros, conduzindo-os a concluir que isso pode ser devido à grande cabeça do TTAB. Mas, de qualquer forma a interação existe entre surfactantes iônicos e polímeros com características hidrofóbicas.

3.5 Polímeros nanoestruturados

Nanopartículas poliméricas são amplamente utilizadas em muitos campos da tecnologia, tais como revestimentos e pinturas e processamento de cerâmicas. Recentemente, têm sido utilizadas na liberação controlada de fármacos, pois a superfície das nanopartículas poliméricas pode ser modificada quimicamente possibilitando a incorporação de agentes terapêuticos.

KIM *et.al.* (2009) sintetizaram nanopartículas reticuladas e esféricas de poliestireno por meio de polimerização em emulsão com a finalidade de formar um complexo entre poliestireno e a proteína imunoglobulina por adsorção passiva e atração eletrostática, modificando a superfície das nanopartículas com um grupo terminal hidrofílico. Obtiveram partículas com diâmetro médio entre 100 e 120 nm e observaram

que a concentração de agente reticulante, a taxa de agitação e o tempo de formação de micelas não influenciam no tamanho das partículas. Na polimerização em emulsão o meio contínuo utilizado foi a água, o processo envolveu um iniciador solúvel na fase contínua, um agente reticulante, um surfactante e monômero insolúvel em água, que se encontrou sob a forma de gotas estabilizadas pelo surfactante.

SCHAFFAZICK e colaboradores (2003) fizeram uma revisão sobre caracterização físico-química de nanopartículas poliméricas carreadoras de fármacos e verificaram que a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), assim como a microscopia de força atômica, são as melhores técnicas a serem empregadas na obtenção de informações relativas à forma e ao tamanho das partículas.

Quanto à distribuição de tamanho são utilizadas a espectroscopia de correlação de fótons (PCS) e MEV ou MET. Entretanto, estas técnicas podem fornecer informações diferentes referentes ao tamanho, visto que, na espectroscopia de correlação de fótons determina-se o raio hidrodinâmico das partículas e na microscopia eletrônica as partículas estão isoladas do meio.

Quanto à aplicação de nanopartículas poliméricas atuando como transportadoras de surfactante para aplicação na recuperação avançada de petróleo, nada foi encontrado na literatura.

3.6 Polímeros Reticulados

A reticulação polimérica, também conhecida como *crosslinking* (formação de ligações cruzadas), ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas formando uma rede polimérica tridimensional (MANO, 1999). Quando a reticulação é formada por ligações covalentes irreversíveis, diz-se que a reticulação é de natureza química. Por outro lado, quando a reticulação é formada por várias ligações reversíveis diz-se que a reticulação é de natureza física. Uma consequência direta da reticulação é que as estruturas tornam-se mais rígidas, perdendo fluidez. Na figura 3.6 estão exemplificados os diferentes tipos de cadeia polimérica.

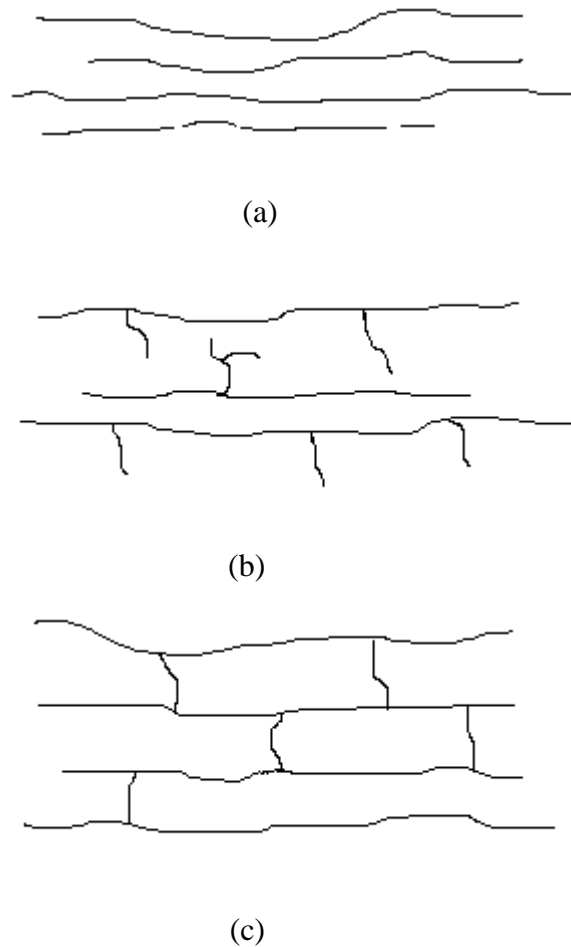


Figura 3.6. Tipos de cadeias poliméricas: (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada.

Onde (a) representa uma cadeia polimérica linear, (b) uma cadeia polimérica ramificada, ou seja, com pequenas cadeias laterais e (c) representa uma estrutura polimérica reticulada, na qual as cadeias estão unidas por ligações cruzadas, conferindo ao polímero uma estrutura tridimensional.

A rede polimérica tridimensional confere aos polímeros formados por reticulação de natureza química a propriedade de não ser solúvel nos solventes que o solubilizariam caso não fosse reticulado, de modo que, na presença destes o polímero poderá apenas inchar, pois o solvente ocupará as cavidades desta estrutura rígida sem interferir na ligação química do mesmo.

Charles Goodyear encontrou em 1839, acidentalmente, utilidade para um polímero de ligações cruzadas quando derramou sobre uma chapa quente uma mistura de látex e enxofre que carregava. Do ocorrido, ele observou a formação de uma borracha mais resistente, que chamou de vulcanizada. A borracha vulcanizada é produzida a partir da

formação de pontes de ligação entre cadeias de poliisopreno (látex) (COSTA e colaboradores, 2003).

3.6.1 Reticulação do poliestireno com DVB

O poliestireno é muito conhecido pela sociedade e pela indústria nos dias atuais devido à sua ampla utilização na fabricação de embalagens entre outros instrumentos. Seus principais atrativos são sua excelente rigidez, brilho e solubilidade relativamente baixa na maioria dos solventes.

Geralmente, o poliestireno é obtido a partir de reações de adição radicalar no seu grupamento vinila promovida por um iniciador. Nestas reações é comum o uso de peróxidos, como o peróxido de benzoíla, por exemplo. Os peróxidos sofrem clivagem homolítica nas ligações oxigênio-oxigênio (O-O) quando submetidos a temperaturas elevadas, dando início à polimerização do monômero estireno. A Figura 3.7 ilustra a formação de poliestireno linear a partir de uma reação de polimerização por poliadição via radical livre.

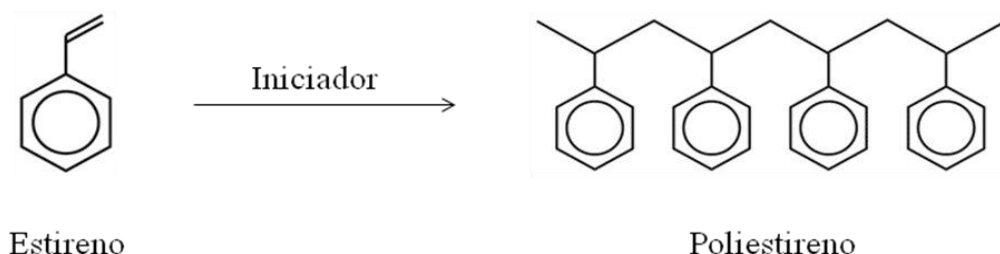


Figura 3.7. Reação de polimerização do estireno para obtenção de poliestireno linear.

Entretanto, quando utilizadas substâncias capazes de conduzir à formação de estruturas com ramificações cruzadas do poliestireno, se consegue reduzir ainda mais a solubilidade desta substância.

É comum a utilização de 1,4-divinilbenzeno, conhecido apenas como divinilbenzeno (DVB), em processos industriais de fabricação de poliestireno reticulado (com ligações cruzadas). A adição deste componente tem o objetivo de modificar a solubilidade do material (MANO,1985).

O princípio de atuação do DVB nestas reações é de que ele pode criar ligações entre as cadeias principais do polímero induzindo a formação de ligações cruzadas, devido à sua bifuncionalidade (dois grupamentos vinila em sua estrutura), e o polímero passa a ser um polímero reticulado conforme mostrado na Figura 3.8 (MANO,1985).

O poliestireno é um polímero praticamente apolar, sendo solúvel em solventes orgânicos apolares ou pouco polares. No entanto, com a reticulação deste polímero o efeito de solubilidade desaparece e na presença destes solventes o material pode apenas inchar ou intumescer.

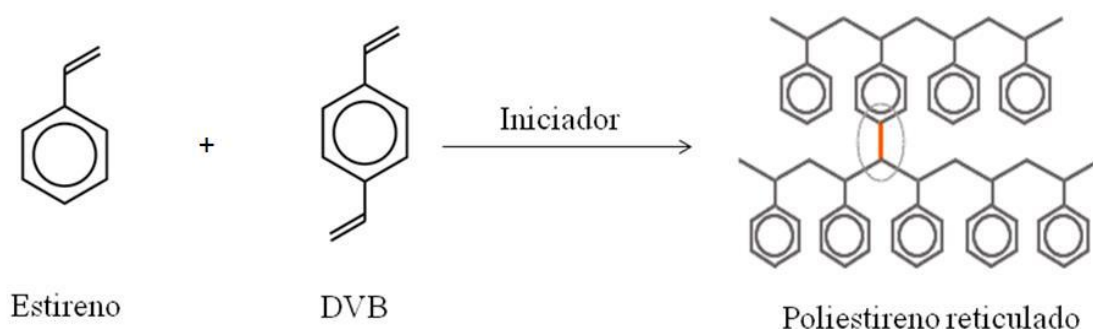


Figura 3.8. Reação de polimerização do estireno/DVB para obtenção do poliestireno reticulado (estrutura tridimensional).

3.7 Utilização de nanotecnologia em recuperação avançada de petróleo

O uso de nanopartículas em EOR vem sendo estudado nos últimos anos por apresentarem características que podem tornar sua aplicação promissora diante dos desafios encontrados nos processos de recuperação de óleo. AYATOLLAHI *et al.* (2012) destacou algumas características das nanopartículas em seu trabalho:

- Capacidade de se movimentarem em meio microporoso, como é o caso da rocha reservatório, que apresenta poros da ordem de 10 μm .
- Alta área, propriedade notável que permite a transferência de massa entre fases e tem a capacidade de mudar as propriedades do óleo com facilidade e baixo custo, alterando inclusive a molhabilidade do óleo na rocha, quando necessário.
- Forma e tamanho definidos conferem às nanopartículas a capacidade de modificar a tensão interfacial entre fluidos, a viscosidade dos fluidos, a energia de superfície e melhorar a propriedade do óleo por meio de reação catalítica utilizando nanocatalisadores.

➤ Acredita-se que possam atuar como entregadores inteligentes de agentes utilizados em EOR, assim como os compostos nanoestruturados que já vem sendo utilizados na indústria farmacêutica para liberação controlada de fármacos. Esta característica é bastante interessante para a indústria de petróleo, pois, as quantidades de produtos químicos que são injetados no reservatório são altíssimas, bem como o custo deste processo. Isso acontece porque devido às condições do reservatório, as substâncias injetadas não atuam exatamente na área de interesse, de modo que se faz necessário a utilização do aditivo em excesso.

De modo geral, o tamanho das nanopartículas, sua versatilidade e principalmente suas propriedades superficiais são vistas hoje como a chave da melhoria dos processos utilizados em EOR (AYATOLLAHI *et. al.*, 2012).

Materiais nanoestruturados que tem sido foco de estudo para futuras aplicações em modificações de tensão interfacial água/óleo em EOR são, principalmente as nanopartículas de sílica, as quais, geralmente, tem sua superfície modificada com polímeros e surfactantes e apresentam boa capacidade de redução da tensão interfacial de sistemas água/óleo em condições de alta temperatura, pressão e salinidade, como as encontradas em um reservatório de petróleo. Sendo assim, é possível destacar os nanohíbridos de *SWNT - silica (Single-Walled-Carbon-Nanotube)* proposto e sintetizado por VILLAMIZAR *et. al.* (2010), em que o mecanismo utilizado para recuperar o óleo foi a entrega do nanohíbrido cataliticamente ativo na interface água/óleo, onde estes compostos nanoestruturados podem reagir e alterar algumas propriedades do óleo, auxiliando na sua remoção. Este processo foi mais eficiente na presença de surfactantes que se adsorveram no nanohíbrido, tornando-o mais hidrofílico e conferindo uma maior estabilidade à dispersão dos nanohíbridos, aumentando o deslocamento do óleo, pois, este sistema mostrou-se capaz de prevenir que gotas de óleo se adsorvessem no meio poroso.

Outro exemplo a ser destacado são as nanopartículas do tipo *core-shell* de sílica (*core*) e polímero (*shell*) misturadas com surfactante que foram avaliadas por NGUYEN *et. al.* (2012), os quais mostraram que dependendo da quantidade de surfactante adicionado ao sistema é possível obter baixos valores de tensão interfacial água/óleo, bem como alterar outras propriedades físico-químicas do óleo, como a viscosidade. Estas nanopartículas mostraram grande estabilidade térmica e alta tolerância ao sal, de modo que compõem um sistema promissor não apenas no aumento da eficiência de deslocamento, como também de varrido.

OGOLO *et. al.* (2012) fizeram alguns estudos preliminares sobre o uso de nanopartículas como os óxidos de alumínio, zinco, magnésio, ferro, zircônio, níquel e silicone em EOR. Estas partículas mostraram-se eficientes para utilização em EOR apenas em condições bem definidas para cada caso. As que apresentaram maior capacidade em alterar as propriedades do reservatório foram as nanopartículas de óxido de alumínio e silicone, as quais podem reduzir a viscosidade do óleo e alterar a molhabilidade do óleo, respectivamente. As nanopartículas de silicone também se mostraram eficientes na redução da tensão interfacial de sistemas água/óleo.

Assim, todas estas características mostram que é viável a utilização de nanopartículas em recuperação avançada de petróleo (EOR).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais e descritos os procedimentos experimentais utilizados para a realização deste trabalho. Os procedimentos foram: síntese de nanopartículas de poliestireno reticulado (NPPS) na presença de surfactantes; caracterização da forma e tamanho médio das NPPS por espectroscopia de correlação de fótons (PCS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV); avaliação do efeito do grau de reticulação das NPPS quanto ao tamanho das nanopartículas, a capacidade de inchamento em óleo, a capacidade de retenção de surfactante pela NPPS quantificada por espectroscopia de UV-Vis., a capacidade de liberação do surfactante e ao desempenho do surfactante na redução da tensão interfacial de sistemas água/óleo; avaliação do efeito da natureza e concentração do surfactante quanto ao tamanho das nanopartículas, a capacidade de inchamento em óleo, a capacidade de liberação do surfactante e ao desempenho do surfactante na redução da tensão interfacial de sistemas água/óleo; avaliação do efeito da salinidade (condição de reservatório) nas medidas de tensão interfacial para os sistemas água/óleo.

4.1 Materiais

Na Tabela 4.1 estão relacionados os reagentes, solventes e materiais utilizados durante os procedimentos experimentais.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados em toda metodologia experimental e suas respectivas características relevantes para a realização dos processos.

Reagentes	MM (g/mol)	ρ (g/cm ³)	PE (°C)	PF (°C)	Pureza (%)	Fornecedor
DVB	130,19	0,912	195	---	55,0	Sigma Aldrich
Estireno	104,15	0,912	145-146	---	≥99,0	Sigma Aldrich
KPS	270,32	---	---	100	99,0	Vetec
n-Heptano	100,20	0,680	97-98	---	99,5	Vetec
NFE-10	572,0	1,05	---	---	99,0	Oxiteno
SDS	288,38	---	---	204-207	99,0	Vetec
Tolueno		0,870	110-111	---	99,5	Vetec

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem nenhuma purificação.

A água utilizada durante todos os processos foi água mili-Q, fornecida pelo Laboratório de Águas do Pólo de Xistoquímica (IQ/UFRJ).

O heptol foi a fase óleo utilizada em muitos dos processos que serão descritos a seguir e, consiste em uma mistura de *n*-heptano e tolueno, 75% e 25%, respectivamente, com a finalidade de simular um petróleo com considerável teor de aromáticos.

4.2 Síntese de nanopartículas de poliestireno reticulado

Num balão de três bocas (500 mL) contendo água mili-Q (250 mL) foram adicionados o estireno, DVB e o surfactante sob fluxo de nitrogênio e agitação magnética. Depois de 10 minutos o processo de polimerização foi iniciado pela adição de KPS (50 mg) e a temperatura foi, então, elevada até 80°C e mantida constante durante todo o tempo reacional (24 hs), assim como o fluxo de nitrogênio (Figura 4.1). Com aproximadamente 10 minutos de reação se observou que a mistura, inicialmente incolor e transparente, passou a ficar turva. A coloração branca se intensificou ainda mais até o final da reação, apresentando por fim, aspecto leitoso.



(a)



(b)

Figura 4.1. (a) Aparelhagem utilizada para a realização das reações de polimerização em emulsão e (b) aspecto visual do produto final (NPPS em suspensão aquosa-suspensão original).

4.2.1 Polimerização em emulsão na presença de SDS

O SDS é um surfactante de natureza iônica, cuja estrutura química já foi apresentada na Figura 3.1. Apresenta uma cadeia hidrofóbica (cauda) com 12 átomos de carbono e um grupo sulfônico que lhe confere o caráter polar (cabeça). Este surfactante foi utilizado na parte inicial deste projeto por ser bastante conhecido e amplamente utilizado em reações de polimerização em emulsão.

A Tabela 4.2 mostra as quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização em emulsão, onde, na fase inicial do presente estudo, foram sintetizadas nanopartículas de poliestireno reticulado conforme quantidades e surfactante proposto pela literatura (KIM *et al.*, 2009), identificadas por amostras 01,02 e 03. Nestas amostras se variou apenas o grau de reticulação (teor de DVB), mantendo-se constante os demais parâmetros.

Num segundo momento fixou-se o grau de reticulação, variando-se apenas a concentração de SDS (amostras 04 e 05).

As variações de teor de DVB e concentração de surfactante tiveram como objetivo inicial a avaliação da influência destes parâmetros no tamanho médio das nanopartículas.

Tabela 4.2. Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização em emulsão na presença de SDS.

Amostra	Monômero: Estireno (mL)	SDS (mM)	DVB (%v/v)
01	10	2,4	0,5
02	10	2,4	1,0
03	10	2,4	1,5
04	10	CMC: 8,1	1,5
05	10	3CMC: 24,3	1,5

4.2.2 Polimerização em emulsão na presença de NFE-10

O nonilfenol etoxilado é um surfactante de natureza não-iônica, cuja estrutura química está representada na Figura 4.3, onde n é o grau de etoxilação e igual a 10 para a substância utilizada. Apresenta um anel aromático em sua estrutura, o que confere a esta

substância a capacidade de absorver luz na região do ultravioleta, permitindo, assim, sua fácil dosagem em solução aquosa por espectroscopia no UV.

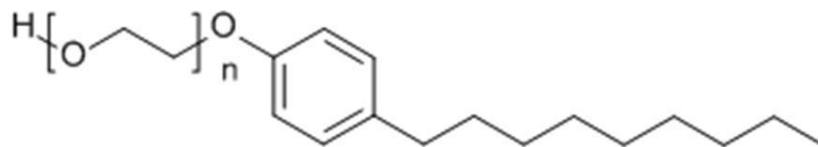


Figura 4.2. Estrutura química do NFE-10 (n=10).

A Tabela 4.3 mostra as quantidades de reagentes utilizadas nas reações de polimerização em emulsão, onde, se variou somente a concentração de surfactante para a obtenção das amostras 06, 07 e 08 e se variou somente o grau de reticulação para a obtenção das amostras 09 à 13.

As variações de teor de DVB e concentração de surfactante tiveram, novamente, como objetivo inicial a avaliação da influência destes parâmetros no tamanho médio das nanopartículas, mas a variação de teor de DVB teve principalmente o objetivo de avaliar a capacidade de retenção de surfactante pelas NPPS.

Tabela 4.3. Quantidades de reagentes utilizados nas reações de polimerização em emulsão na presença de NFE-10.

Amostra	Monômero: Estireno (mL)	NFE-10 (mM)	DVB (%v/v)
06	10	CMC: 0,08	1,5
07	10	3CMC: 0,24	1,5
08	10	10CMC: 0,80	1,5
09	10	10CMC: 0,80	1,0
10	10	10CMC: 0,80	1,5
11	10	10CMC: 0,80	2,0
12	10	10CMC: 0,80	3,0
13	10	10CMC: 0,80	4,0

4.3 Caracterização das NPPS

O diâmetro médio (Dm) e a polidispersão das NPPS em meio aquoso foram medidos por espectroscopia de correlação de fótons (PCS) e a morfologia das mesmas foi observada por microscopia eletrônica de varredura. A técnica de MEV exige que as amostras estejam livres de meio dispersante, então, as suspensões originais foram centrifugadas e lavadas por três vezes em ultracentrífuga a vácuo Beckman, modelo XL-90 Classe S (Rotor 70Ti) sob velocidade de rotação de 45000 rpm a 10°C durante 3 horas. O decantado foi deixado secar em estufa semi-aberta durante três dias a 50°C.

4.3.1 Determinação da distribuição de tamanho das NPPS por espectroscopia de correlação de fótons (PCS)

A técnica de PCS vem sendo amplamente utilizada na determinação de distribuição de tamanho médio de partículas em suspensão (suspensão original), uma vez que apresenta boa sensibilidade para partículas da ordem de nanômetros.

Assim, o tamanho médio e o índice de polidispersão das NPPS em suspensão foram observados em Zetasizer Malvern, modelo MAL 1013334 (Figura 4.4).

Entretanto, para a realização desta análise, se faz necessária a informação do índice de refração das partículas e da fase dispersante. Os índices de refração da água e do heptol foram medidos em refratômetro de Abbé que pertence ao Laboratório de Físico-Química Experimental do IQ/UFRJ. O índice de refração do poliestireno utilizado foi o sugerido pelo próprio banco de dados do equipamento e seus respectivos valores encontram-se listados abaixo:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\text{água}} = 1,333 \\ n_{\text{heptol}} = 1,412 \\ n_{\text{poliestireno}} = 1,590 \end{array} \right.$$



Figura 4.3. Zetasizer Malvern utilizado para determinação do diâmetro médio das NPPS por meio da técnica de PCS.

4.3.2 Morfologia das NPPS por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das NPPS sintetizadas foi observada por MEV, que é uma técnica bastante utilizada na área de microscopia e tem como objetivo visualizar a topografia de sólidos com alta resolução. Para análise da morfologia da superfície das NPPS, cada amostra foi previamente fixada em uma superfície metálica com fita de carbono de duas faces adesivas e metalizadas com deposição de ouro em metalizador Emitech, modelo K550.

As imagens da superfície sólida das NPPS foram coletadas em microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM – 6460 LV do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ. O feixe de elétrons foi produzido com filamento de tungstênio com tensão de aceleração de 15 kV.

Por meio desta técnica também foi possível estimar o diâmetro médio das nanopartículas.

4.4 Avaliação da capacidade de inchamento das NPPS de acordo com o meio de dispersão

Um polímero reticulado tem como propriedade inchar em alguns solventes que o solubilizariam caso não fosse reticulado. Então, este ensaio teve como objetivo a

avaliação da capacidade de inchamento das nanopartículas reticuladas em heptol e água, onde o heptol solubiliza poliestireno e água não.

Para tal, as nanopartículas foram centrifugadas em ultracentrífuga a vácuo conforme exposto anteriormente e, com a finalidade de se eliminar possíveis resíduos de surfactante, ou seja, aquele que não está incorporado à nanopartícula, as NPPS foram lavadas substituindo-se o sobrenadante por água mili-Q. Este processo de lavagem foi repetido 4 vezes. Em seguida, o decantado foi colocado sobre uma placa de petri e deixado em uma estufa semi-aberta para secar à temperatura de 50°C durante três dias.

Por fim, as amostras centrifugadas e secas foram re-suspensas em água mili-Q ou heptol com o auxílio de um sonicador Hielscher, modelo UP2005 (Figura 4.5) utilizando-se 1,0 ciclo com amplitude de 100% durante 5 minutos.

A capacidade de inchamento das NPPS, de acordo com o meio de dispersão, foi avaliada em função do grau de reticulação do polímero e em função da natureza do surfactante por PCS.



Figura 4.4. Sonicador Hielscher utilizado para re-suspender as NPPS em água e em heptol.

4.5 Avaliação da capacidade de retenção de surfactante pela NPPS

Com a finalidade de se explorar a forte interação existente entre nanopartículas poliméricas e surfactantes obtidos a partir de reações de polimerização em emulsão, a capacidade de retenção de surfactante pelas NPPS foi avaliada de maneira indireta para as

NPPS sintetizadas com SDS e pôde ser quantificada para as NPPS sintetizadas com NFE-10, uma vez que este absorve radiação ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético.

Este ensaio teve como objetivo, também, avaliar a influência do grau de reticulação das NPPS na capacidade de retenção de surfactante.

4.5.1 Nanopartículas sintetizadas com SDS (NPPS-SDS)

Não foi possível obter a quantidade de surfactante retido por essas nanopartículas, uma vez que não esteve disponível uma técnica capaz de fornecer esta informação para esta substância.

Assim, a capacidade de retenção de SDS pela NPPS foi estimada por meio de medidas de tensão interfacial para sistemas água/heptol, conforme será explicado no tópico 4.6 desta monografia, pois, sua determinação está atrelada à capacidade de liberação do surfactante pela nanopartícula reticulada.

Em um primeiro momento, a suspensão original foi apenas deixada em estufa para a evaporação da água. A essas partículas foi atribuído o nome de NPPS_secas. Em um segundo momento a suspensão original foi centrifugada e uma parte da massa de NPPS foi seca em estufa e à outra parte se adicionou água mili-Q, com o intuito de eliminar os resíduos de SDS. Este procedimento foi repetido quatro vezes e para cada processo as NPPS foram re-suspensas em água sobre a qual foi adicionada a fase óleo para posterior medida de tensão interfacial. As amostras obtidas por este processo foram chamadas de NPPS_cent. e todas as medidas foram realizadas a 24°C em tensiômetro Krüss, modelo K9ET-Mk1, conforme mostrado na Figura 4.7.

4.5.2 Nanopartículas sintetizadas com NFE-10 (NPPS-NFE10)

A capacidade de retenção de NFE-10 pelas NPPS foi observada por espectroscopia de UV-Vis em espectrofotômetro Biospectro (Figura 4.5) onde, a cada centrifugação se quantificou a NFE-10 presente no sobrenadante (surfactante não retido) até que este desaparecesse. Uma vez que se conhece a concentração de surfactante que foi adicionado na reação de polimerização e a massa de NPPS centrifugada, a quantidade de surfactante retido por massa de NPPS foi determinada pela diferença entre o que existia inicialmente e o que não ficou retido pelas nanopartículas.

Para a realização deste ensaio se fez necessária a construção de uma curva padrão para o NFE-10 a partir de soluções de concentrações conhecidas e preparadas abrangendo uma faixa de concentração de zero (água) até a quantidade máxima de surfactante utilizada na síntese das NPPS (10 CMC: 0,8 mM), medidas à 275 nm.



Figura 4.5. Espectrofotômetro Bioespectro utilizado para quantificar o NFE-10 retido pelas NPPS.

4.6 Avaliação da capacidade de liberação do surfactante pela NPPS por meio de medida de tensão interfacial

A avaliação da capacidade de liberação do surfactante pelas NPPS teve a finalidade de verificar a viabilidade da utilização das NPPS como carreadores de surfactante para EOR, uma vez que, ocorrendo a liberação do surfactante em sistemas água/óleo, este migrará para a interface, reduzindo a tensão interfacial entre estes dois fluidos.

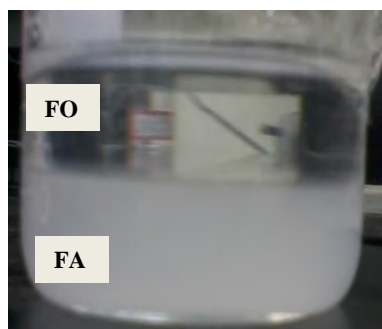
Assim, foram realizadas medidas de tensão interfacial para sistemas água/óleo a temperatura de 25°C, mantendo-se como padrão de comparação o próprio surfactante em meio aquoso, para cada caso.

As medidas não foram avaliadas quanto ao tempo de contato entre as duas fases. Os sistemas foram preparados e medidos em seguida.

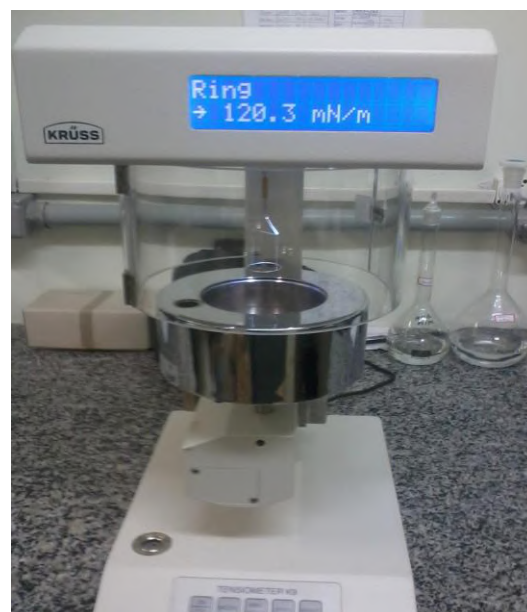
Para a realização deste ensaio, a fase óleo (heptol) foi adicionada às NPPS (isentas de resíduo de surfactante) re-suspensas em água mili-Q e a tensão interfacial foi medida pelo método do anel de *Du Nouy* utilizando-se Tensiômetro Krüss, modelo K9ET-Mk1 (Figura 4.7).

FA: Fase aquosa: (NPPS re-suspensas em água)

FO: Fase orgânica (heptol)



(A)



(B)

Figura 4.6. (A) Cubeta contendo a FA e FO para medida de tensão interfacial. (B) Tensiômetro Kruss utilizado para obter as medidas de tensão interfacial de sistemas água/óleo por meio do método do anel de *Du Nouy*.

4.6.1 Em sistemas água/óleo

Nestes sistemas a fase denominada água foi a composta pelas NPPS (isentas de surfactante residual) em suspensão e a fase óleo, a composta por heptol.

Nos sistemas de comparação, a fase água foi composta por soluções de cada surfactante (isento de nanopartículas) de acordo com a concentração existente nas NPPS.

Os volumes finais de suspensão ou solução aquosa e de heptol utilizados neste ensaio foram os mesmos e iguais a 10 mL.

4.6.1.1 NPPS-SDS

Como não se quantificou o surfactante retido pelas NPPS, neste caso, os padrões de comparação tiveram concentração de SDS superior à sua CMC ($8,7 \text{ mM} > \text{CMC}$).

As quantidades de NPPS utilizadas foram mantidas constantes em todos os ensaios, cuja massa foi igual a 25,0 mg, assim como os volumes de água e heptol (10 mL). Este valor de massa de NPPS foi definido arbitrariamente de modo que em suspensão aquosa fornecesse uma concentração acima da CMC do SDS (8,1 mM).

4.6.1.2 NPPS-NFE10

Uma vez conhecida a quantidade de surfactante por grama de NPPS, as quantidades de nanopartículas utilizadas foram as equivalentes às concentrações de NFE-10 retido pelas NPPS, de modo que os padrões de comparação foram preparados com a concentração de surfactante correspondente.

4.6.2 Em sistemas salmoura/óleo

A utilização da salmoura nos permite inferir sobre o comportamento dos nanocarreadores em condições de reservatório, onde a salinidade é alta e se trata de um parâmetro de grande relevância para utilização de aditivos químicos em recuperação avançada de petróleo. A salmoura utilizada consistiu-se de uma solução aquosa contendo CaCl_2 (1000ppm), MgCl_2 (1000ppm) e NaCl (30000ppm), simulando a água do mar. A fase óleo utilizada, mais uma vez foi o heptol.

4.6.2.1 NPPS-NFE10

Este ensaio foi realizado apenas com as nanopartículas contendo NFE-10, uma vez que se pode inferir mais claramente a respeito das quantidades utilizadas; e os resultados, por consequência, podem ser expressos de maneira mais coerente.

Os volumes de suspensão ou solução aquosa e de heptol foram os mesmos das análises anteriores (10 mL).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos e sua discussão, de acordo com a metodologia utilizada.

5.1 Síntese de NPPS

O fluxo de nitrogênio foi mantido durante todo o tempo reacional para evitar a polimerização indesejada dos monômeros estireno/DVB pelo oxigênio atmosférico. A coloração esbranquiçada ao início da reação de polimerização e o aspecto leitoso ao final da mesma está associado, provavelmente, ao fato de que existe uma distribuição de tamanho das partículas em suspensão, de modo que se pode ter nanopartículas maiores do que a média, sendo elas responsáveis pelo espalhamento da luz, tornando a solução opaca.

5.2 Caracterização das NPPS

5.2.1 Determinação da distribuição de tamanho das NPPS por PCS

A distribuição de tamanho de todas as nanopartículas de poliestireno reticulado foi obtida por PCS, e seus respectivos gráficos e valores encontram-se nos tópicos que seguem.

5.2.1.1 NPSS-SDS

Na Tabela 5.1 estão listados os diâmetros médios das NPPS de cada amostra na suspensão aquosa obtida como produto final (suspensão original) da polimerização em emulsão e na Figura 5.1 seguem os gráficos da respectiva distribuição de tamanho de partículas em cada amostra. Como observação geral pode ser ressaltada a obtenção de NPPS com tamanho nanométrico e bom índice de polidispersão, mostrando uma boa distribuição de tamanho e sugerindo a ausência de aglomeração.

Tabela 5.1. Diâmetro médio das NPPS-SDS na suspensão aquosa original e respectivos índices de polidispersão de acordo com o grau de reticulação e concentração de surfactante, determinados por PCS. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{SDS} = 2,4$ mM, (b) $C_{SDS} = CMC$ e (c) $C_{SDS} = 3CMC$.

Amostra - %DVB	Dm (nm)	Pico Máximo (nm)	Intensidade (%)	Índice de Polidispersão
01^a – 0,5	123,7	128,4	100	0,010
02^a – 1,0	105,4	88,33	100	0,036
03^a – 1,5	123,5	130,1	100	0,003
04^b – 1,5	87,9	91,0	100	0,004
05^c – 1,5	50,8	53,4	100	0,030

Com a variação do parâmetro grau de reticulação do polímero (amostras 01, 02 e 03), pode-se verificar que não houve variação significativa no tamanho médio das nanopartículas, enquanto que uma mudança considerável é notada quando se varia o parâmetro concentração de surfactante (amostras 03, 04, e 05).

De modo geral, o grau de reticulação não deveria influenciar no tamanho das nanopartículas, visto que este parâmetro não define o tamanho da gota de monômero na suspensão, logo não deve ser responsável pela definição do diâmetro médio das NPPS. Assim, acredita-se que os valores de tamanho médio das NPPS nas amostras 01, 02 e 03 não são exatamente iguais devido ao fato da velocidade de agitação da reação de polimerização não ter sido severamente controlada.

Entretanto, a diminuição do tamanho médio das NPPS com o aumento da concentração de surfactante, quando se compara as amostras 03, 04 e 05, é creditado ao aumento da razão área/volume das partículas, visto que as gotas de monômero se encontram estabilizadas na fase contínua pelas moléculas de surfactante. Então, se a concentração de surfactante é baixa, as gotas de monômero serão maiores e se a concentração de surfactante for alta, é possível obter um maior número de pequenas gotas de monômero, de modo que, quando iniciada a polimerização no interior das micelas, as partículas poliméricas assumirão tamanho da ordem do tamanho da gota.

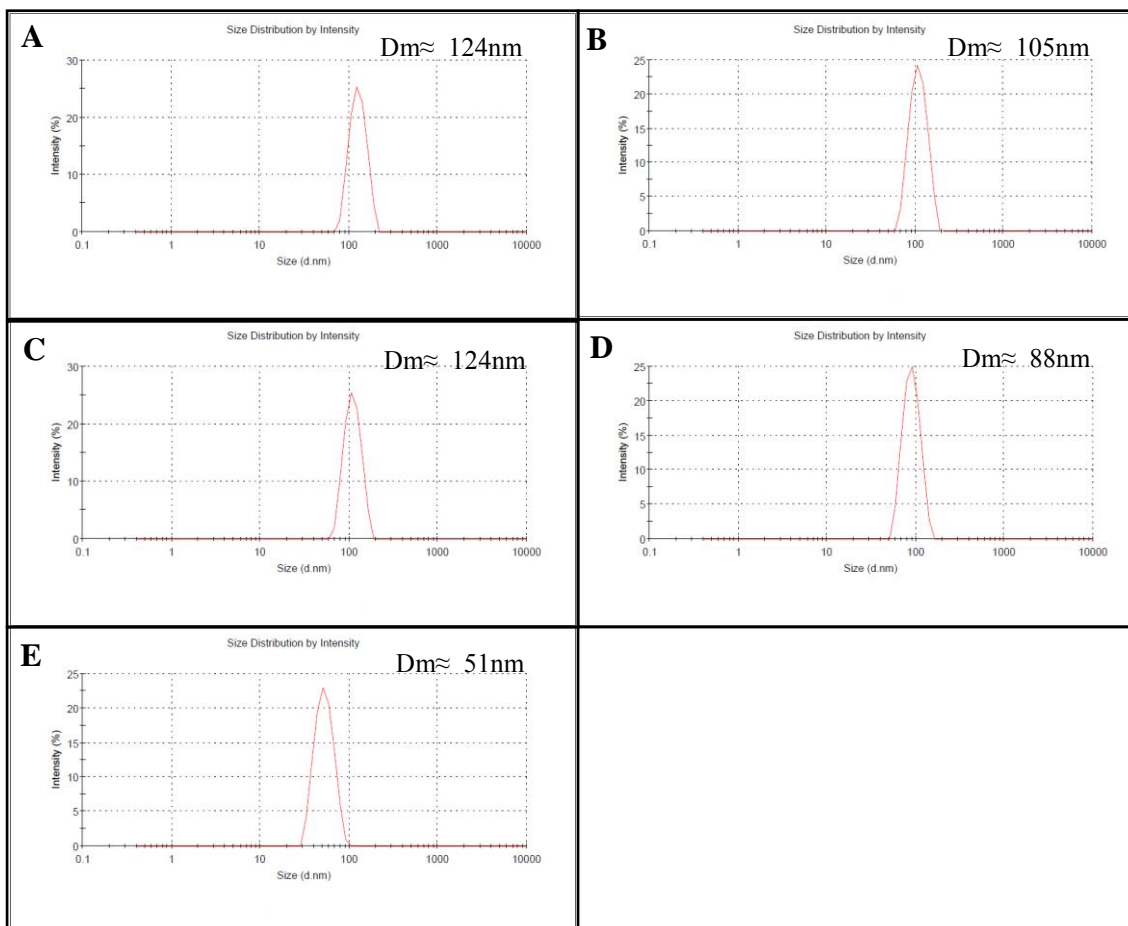


Figura 5.1. Gráficos de distribuição de tamanho de partícula (NPPS-SDS) obtidos por PCS. (A) Amostra 01, (B) amostra 02, (C) amostra 03, (D) amostra 04 e (E) amostra 05.

5.2.1.2 NPPS-NFE10

As nanopartículas obtidas a partir da polimerização do estireno/DVB na presença de NFE-10 apresentaram, também, tamanho nanométrico com boa distribuição (Tabela 5.2), assim como as partículas sintetizadas com SDS.

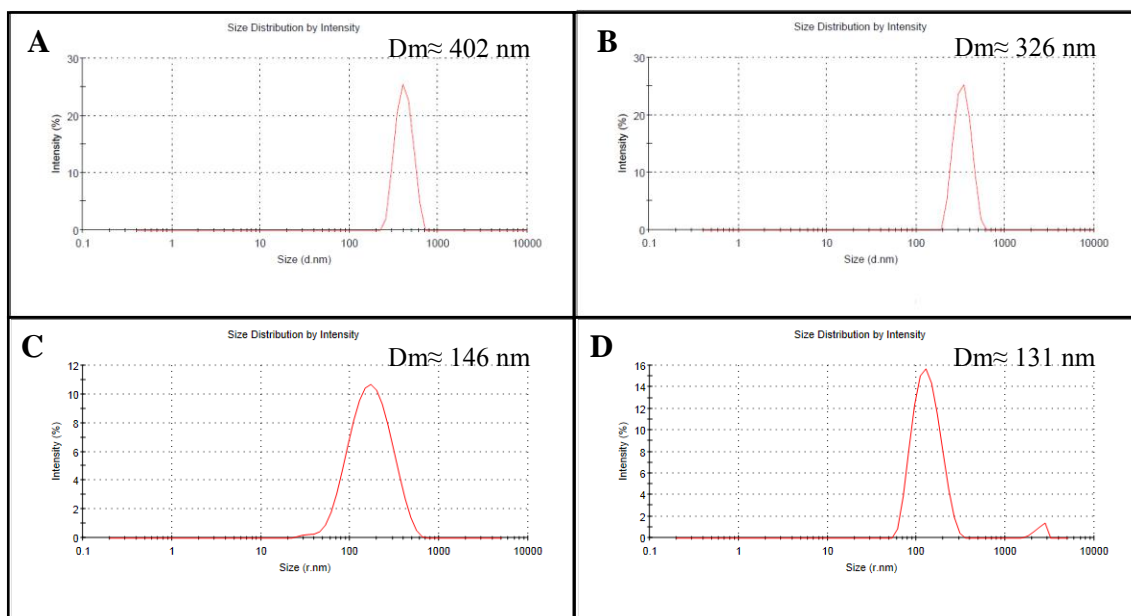
Assim, pode-se sugerir que é possível obter nanopartículas de poliestireno reticulado a partir de polimerização em emulsão utilizando diversos surfactantes, pois mesmo variando-se a natureza do surfactante foram obtidas nanopartículas com boa polidispersão.

Na Figura 5.2, estão mostrados os gráficos da distribuição de tamanho das NPPS-NFE10, onde, mais uma vez foi notória a diminuição do tamanho das partículas quando se aumentou a concentração de surfactante nas amostras 06,07 e 10. E, novamente não se verificou uma variação tão significativa no diâmetro médio das NPPS quando foi variado

apenas o teor de DVB, de modo que se pode atribuir estas diferenças de tamanho ao fato da velocidade da reação não ter sido controlada com rigor.

Tabela 5.2. Diâmetro médio das NPPS-NFE-10 na suspensão aquosa original e respectivos índices de polidispersão de acordo com grau de reticulação e concentração de surfactante, determinados por PCS. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{\text{NFE10}} = \text{CMC}$, (b) $C_{\text{NFE10}} = 3\text{CMC}$ e (c) $C_{\text{NFE10}} = 10\text{CMC}$.

Amostra - %DVB	Dm (nm)	Pico Máximo (nm)	Intensidade (%)	Índice de Polidispersão
06^a – 1,5	401,8	415,6	100	0,007
07^b – 1,5	326,4	336,7	100	0,018
08^c – 0,5	146,0	188,2	100	0,209
09^c – 1,0	131,3	136,4	96,7	0,200
10^c – 1,5	134,6	146,7	100	0,069
11^c – 2,0	122,8	136,8	100	0,100
12^c – 3,0	119,9	130,3	100	0,112
13^c – 4,0	176,3	184,4	100	0,029



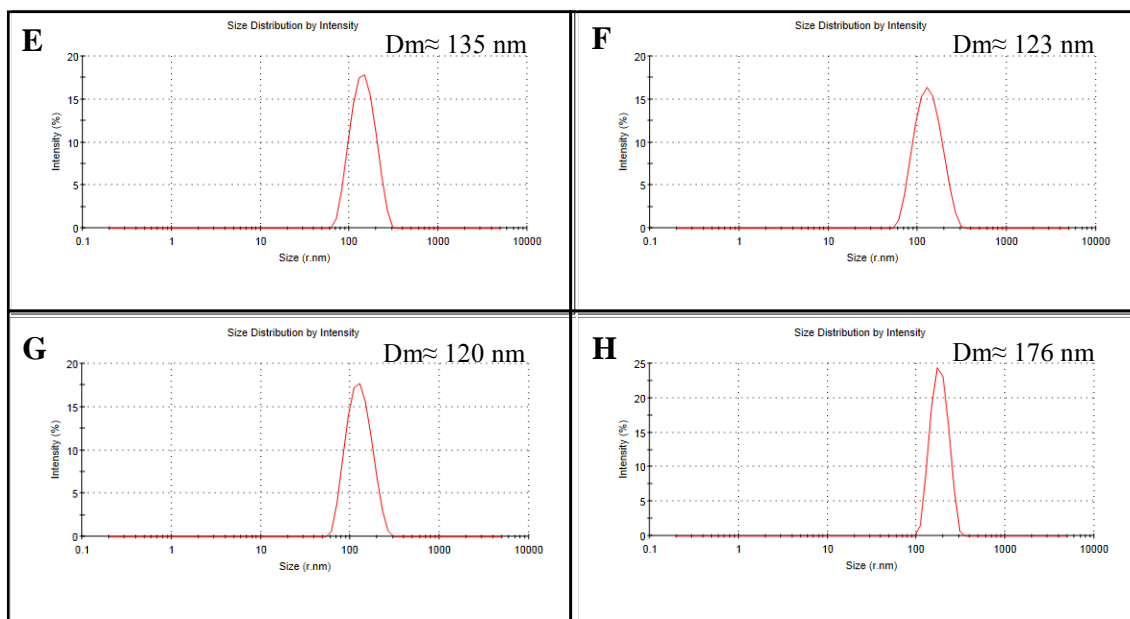


Figura 5.2. Gráficos de distribuição de tamanho de partícula (NPPS-NFE10) obtidos por PCS. (A) Amostra 06, (B) amostra 07, (C) amostra 08, (D) amostra 09 e (E) amostra 10, (F) amostra 11, (G) amostra 12 e (H) amostra 13.

Quando se compara as nanopartículas sintetizadas com SDS (amostra 04) com as sintetizadas com NFE-10 (amostra 06) sob as mesmas condições, observa-se que estas apresentaram tamanho médio maior que o das nanopartículas sintetizadas com SDS, mostrando que de certa forma a natureza do surfactante também interfere no tamanho das partículas.

5.2.2 Determinação da forma das NPPS por MEV

5.2.2.1 NPPS-SDS

As micrografias obtidas por MEV mostram que as nanopartículas de poliestireno reticulado apresentam forma esférica. A partir destas imagens é possível estimar o diâmetro médio das NPPS fazendo uso da barra de escala de cada micrografia e de uma régua.

As micrografias referentes às amostras 01, 02 e 03 são nítidas a ponto de se observar a maioria das esferas superficiais individualmente, entretanto, nas micrografias das amostras 04 e 05 é difícil observar com clareza as esferas de NPPS mesmo com ampliação de 30000X, pois, o tamanho delas é ainda menor, da ordem de 90 nm para a amostra 04 e 50 nm para a amostra 05, e o equipamento utilizado não consegue resolver

com tamanha precisão as imagens destas partículas. Mesmo com baixa resolução se pode afirmar que a forma das NPPS é esférica.

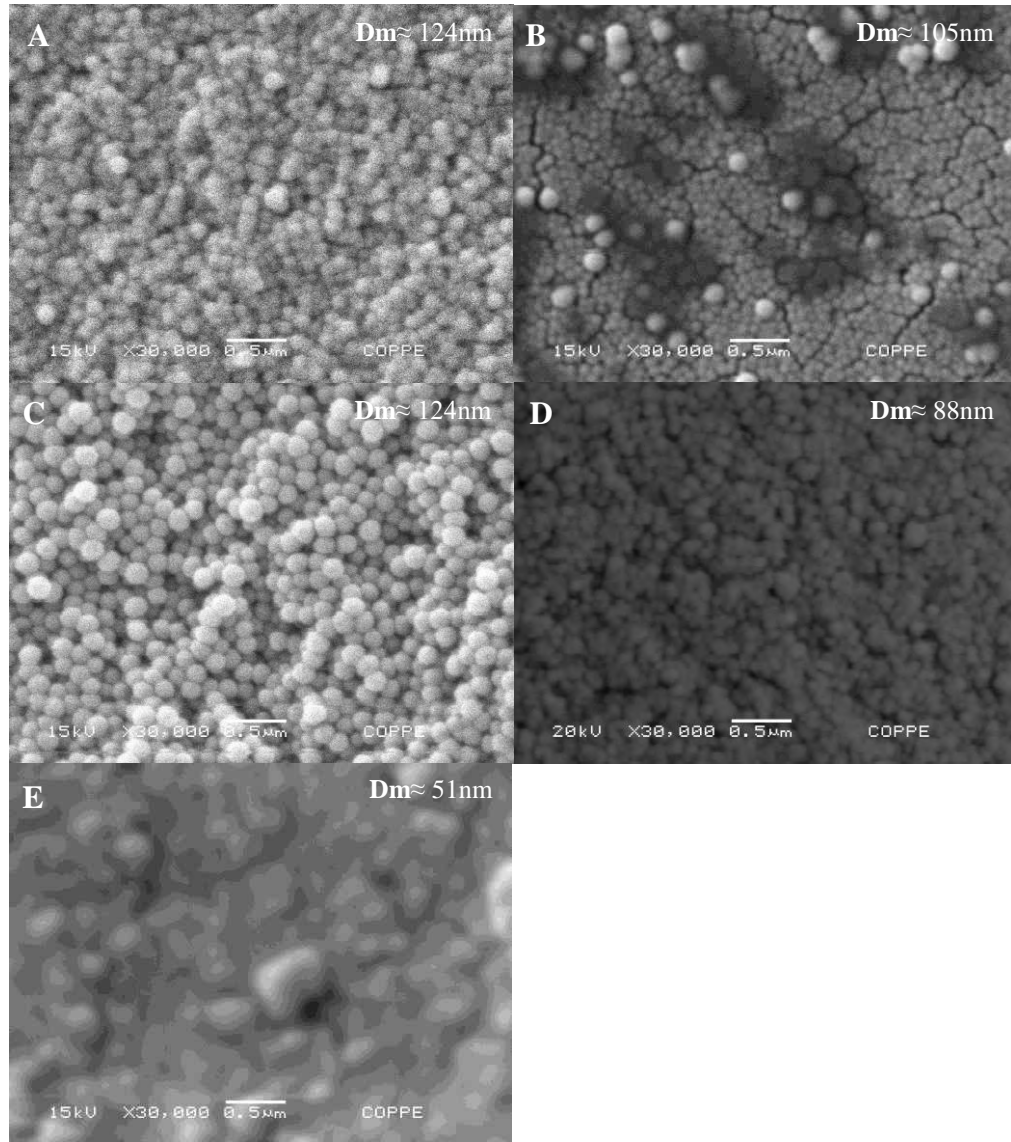


Figura 5.3. Micrografias das NPPS-SDS obtidas por MEV com ampliação de 30000X e barra de escala de 0,5 μm : (A) amostra 01, (B) amostra 02, (C) amostra 03, (D) amostra 04 e (E) amostra 05.

5.2.2.2 NPPS-NFE10

As micrografias das nanopartículas sintetizadas com NFE-10 evidenciam ainda mais que a forma das NPPS é esférica, pois apresentaram um diâmetro médio maior que o das partículas sintetizadas com SDS e, portanto, o equipamento consegue resolver as imagens com maior definição.

A partir destas micrografias se pode confirmar, mais uma vez, que o diâmetro médio das NPPS é da ordem de nanômetros e que a distribuição delas é bem homogênea na região avaliada.

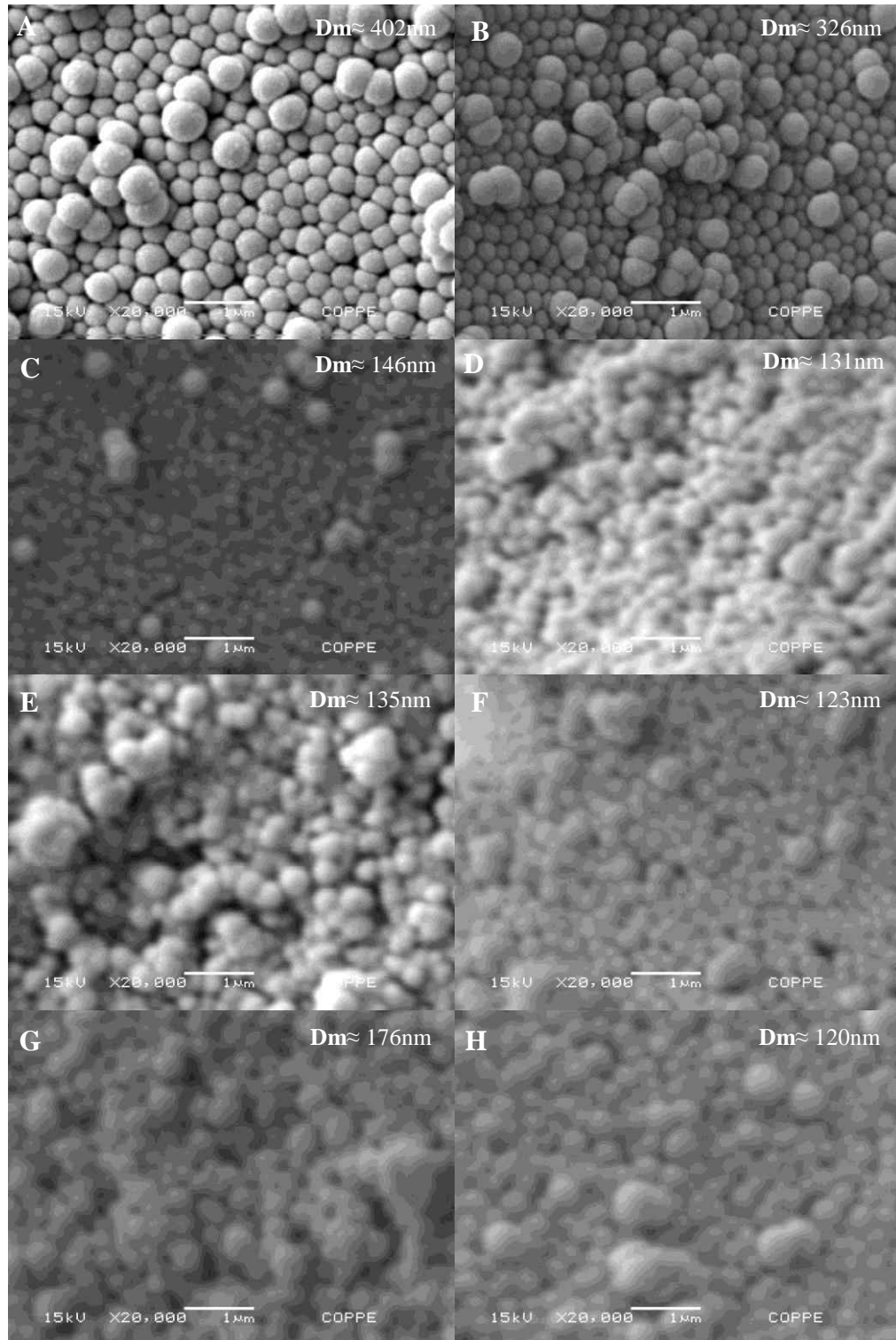


Figura 5.4. Micrografias das NPPS-NFE10 obtidas por MEV com ampliação de 20000X e barra de escala de 1,0 µm: (A) amostra 06, (B) amostra 07, (C) amostra 08, (D) amostra 09 e (E) amostra 10, (F) amostra 11, (G) amostra 12 e (H) amostra 13.

5.3 Avaliação da capacidade de inchamento das NPPS de acordo com o meio de dispersão

5.3.1 NPPS-SDS

A seguir, a Tabela 5.3 relaciona o diâmetro médio das nanopartículas em água e em heptol.

Tabela 5.3. Diâmetro médio das NPPS-SDS re-suspensas em água e em heptol e respectivos índices de polidispersão em heptol de acordo com grau de reticulação e concentração de surfactante, determinados por PCS. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{SDS} = 2,4$ mM, (b) $C_{SDS} = CMC$ e (c) $C_{SDS} = 3CMC$.

Amostra	Dm em água (nm)	Dm em heptol (nm)	Índice de Polidispersão em heptol	%Inchamento
01^a – 0,5	123,7	227,1	0,194	89,8
02^a – 1,0	105,4	199,3	0,003	83,8
03^a – 1,5	123,5	196,3	0,156	58,9
04^b – 1,5	87,9	605,0	0,644	588,2
05^c – 1,5	50,8	683,7	0,762	1245,8

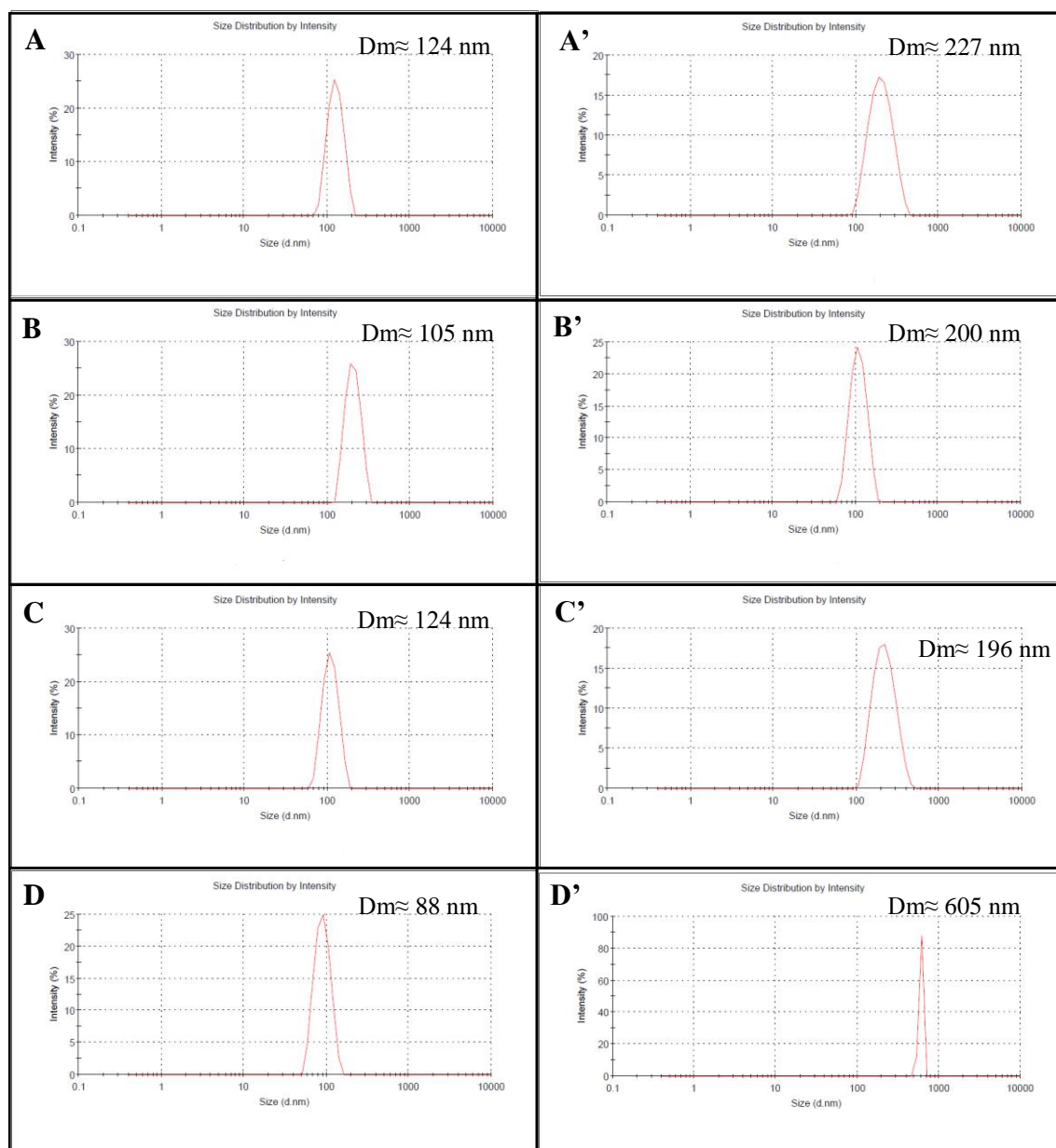
Este ensaio mostrou que as NPPS são capazes de inchar (aumentar o raio hidrodinâmico) quando dispersas em óleo e confirmou que elas mantêm seu tamanho original quando re-suspensas em água sem formação de aglomerados, uma vez que seus gráficos de distribuição de tamanho de partícula forneceram informações semelhantes às obtidas com as suspensões originais.

Quanto ao grau de reticulação, se pode afirmar que este influencia na capacidade de inchamento das NPPS, pois, quanto maior o grau de reticulação (amostra 03), menor foi o tamanho médio das partículas em heptol quando comparado com o das amostras 01 e 02, que foram sintetizadas com menor teor de DVB.

Esta maior capacidade de inchamento em óleo apresentada pelas NPPS de menor grau de reticulação, provavelmente está associada ao fato de haver cavidades no polímero com maior espaço vazio, onde o óleo pode alojar-se e inchar a partícula. Enquanto que, as partículas com maior reticulação devem apresentar maior número de cavidades com pequenos espaços vazios, de modo que uma menor quantidade de óleo consegue ocupar

estas cavidades, e seu diâmetro em heptol, por consequência apresenta uma menor diferença quando comparado ao diâmetro em água.

Os gráficos da Figura 5.5 apresentam a distribuição de tamanho das partículas em água e em heptol, onde se observa uma boa polidispersão das NPPS em ambos os meios.



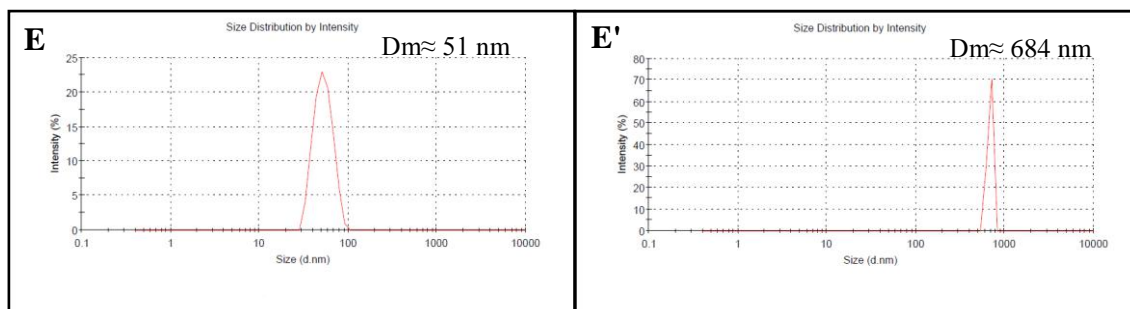


Figura 5.5. Gráficos de distribuição de tamanho de partícula (NPPS-SDS) em água (letra) e em heptol (letra'): (A, A') amostra 01, (B, B') amostra 02, (C, C') amostra 03, (D, D') amostra 04 e (E, E') amostra 05.

As amostras 04 e 05 apresentaram um inchamento exacerbado por que não foi possível controlar o grau de reticulação nas reações de polimerização, pois, parte do DVB utilizado havia polimerizado com o oxigênio atmosférico. Enquanto aguardava-se a chegada de um novo reagente, optou-se por dar sequência ao estudo, utilizando o DVB polimerizado.

Visto que a intenção de se aumentar a concentração do surfactante estava voltada para a verificação da influência deste parâmetro no tamanho médio das nanopartículas, o objetivo foi alcançado. Quanto ao teor de DVB efetivamente usado na polimerização pode-se dizer que foi menor do que 0,5% v/v (menor teor de DVB utilizado nas sínteses), mas a quantidade medida foi de 1,5 % v/v, pois apresentaram um percentual de inchamento maior que a amostra sintetizada com 0,5% v/v de DVB.

5.3.2 NPPS-NFE10

A partir dos resultados mostrados na Tabela 5.4 e na Figura 5.6 pode-se afirmar que independentemente da natureza do surfactante é possível obter nanopartículas de poliestireno reticulado que apresentem a característica de inchar em heptol. Com estes resultados se acentua a conclusão de que há uma menor variação dos tamanhos médios das NPPS em heptol, quando comparados aos em água, com o aumento do grau de reticulação do polímero (amostras 09 a13), uma vez que o número de amostras avaliadas com NFE-10 foi maior que no primeiro caso (NPPS-SDS).

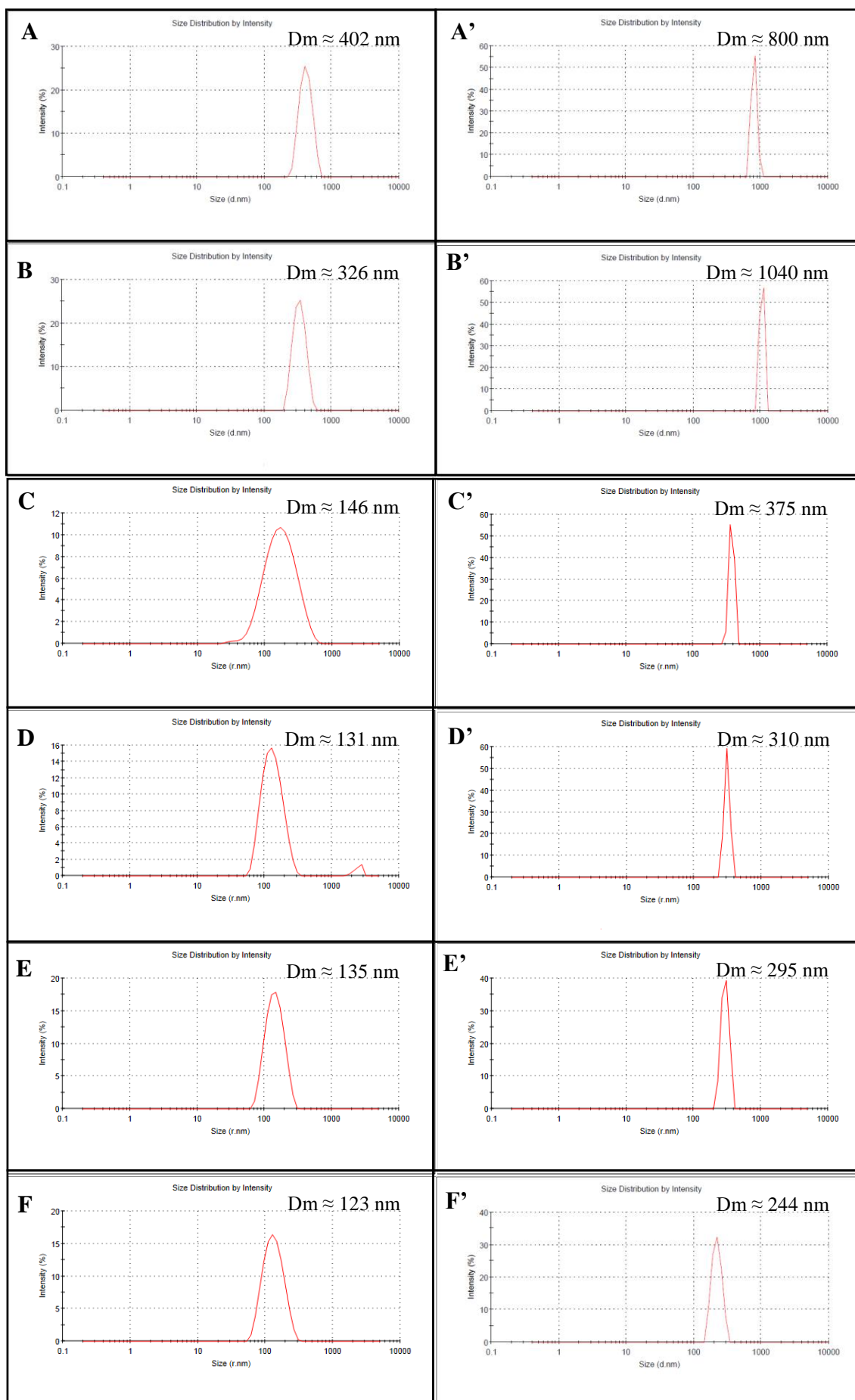
Tabela 5.4. Diâmetro médio das NPPS-NFE10 re-suspensas em água e em heptol e respectivos índices de polidispersão em heptol de acordo com grau de reticulação e concentração de surfactante, determinados por PCS. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{NFE10} = CMC$, (b) $C_{NFE10} = 3CMC$ e (c) $C_{NFE10} = 10CMC$.

Amostra - %DVB	Dm em água (nm)	Dm em heptol (nm)	Índice de Polidispersão em heptol	%Inchamento
06^a – 1,5	401,8	798,5	0,705	98,7
07^b – 1,5	326,4	1041,0	0,741	218,9
08^c – 0,5	146,0	375,4	0,868	157,1
09^c – 1,0	131,3	309,9	0,669	136,0
10^c – 1,5	134,6	295,4	0,670	119,5
11^c – 2,0	122,8	243,5	0,594	98,3
12^c – 3,0	119,9	201,6	0,740	68,1
13^c – 4,0	176,3	268,8	0,572	55,5

Como o grau de reticulação para as NPPS-NFE10 foi variado aumentando-se o teor de DVB de 0,5 - 4,0%, tornou-se possível a plotagem de uma curva que relaciona este parâmetro com a capacidade de inchamento das NPPS em heptol (Figura 5.7).

As amostras 06 e 07 também apresentaram um inchamento exacerbado por que não foi possível controlar o grau de reticulação nas reações de polimerização, pois, parte do DVB utilizado havia polimerizado com o oxigênio atmosférico. Enquanto aguardava-se a chegada de um novo reagente, optou-se por dar sequência ao estudo, utilizando o DVB polimerizado.

Os índices de polidispersão das NPPS em heptol não foram tão bons quanto os obtidos com as amostras de NPPS-SDS. Talvez este resultado tenha sido influenciado pela utilização de outro sonicador para re-suspender as nanopartículas em heptol (Sonicador Unique, modelo DES500 pertencente ao Laboratório de Sistemas Particulados (EQ/UFRJ – Prof. Dr. Marcio Nele de Souza), com menor potência.



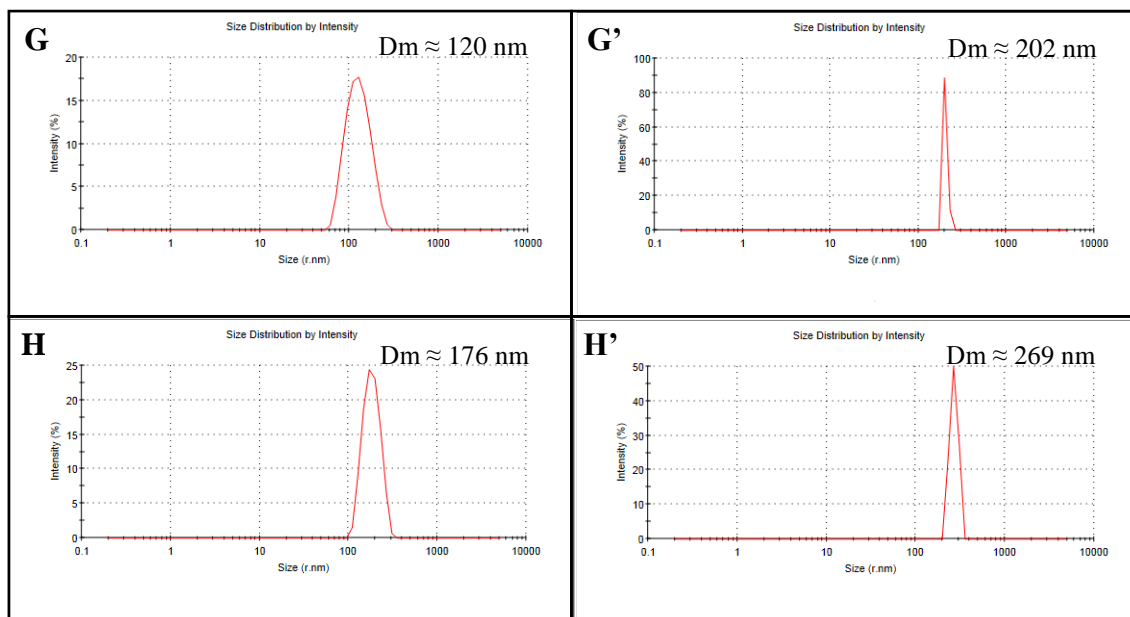


Figura 5.6. Gráficos de distribuição de tamanho de partícula (NPPS-NFE10) em água (letra) e em heptol (letra'): (A, A') amostra 06, (B, B') amostra 07, (C, C') amostra 08, (D, D') amostra 09, (E, E') amostra 10, (F, F') amostra 11, (G, G') amostra 12 e (H, H') amostra 13.

A Figura 5.7 nos mostra que com percentuais de DVB maiores que 3,0%, há uma tendência a um valor de inchamento mínimo, ou seja, independentemente do aumento do grau de reticulação do polímero, não haverá diferença considerável do tamanho médio das partículas em óleo para valores acima de 3,0% em DVB.

Esta informação é bastante relevante quando se pensa na aplicação das NPPS nos métodos químicos de EOR, pois o diâmetro dos poros da rocha reservatório, como citado anteriormente, é da ordem de 10 μm (AYATOLLAHI *et al.*, 2012), então, é importante ter o controle do inchamento dessas nanopartículas para que elas não venham a entupir os poros do reservatório, inviabilizando a economia do processo.

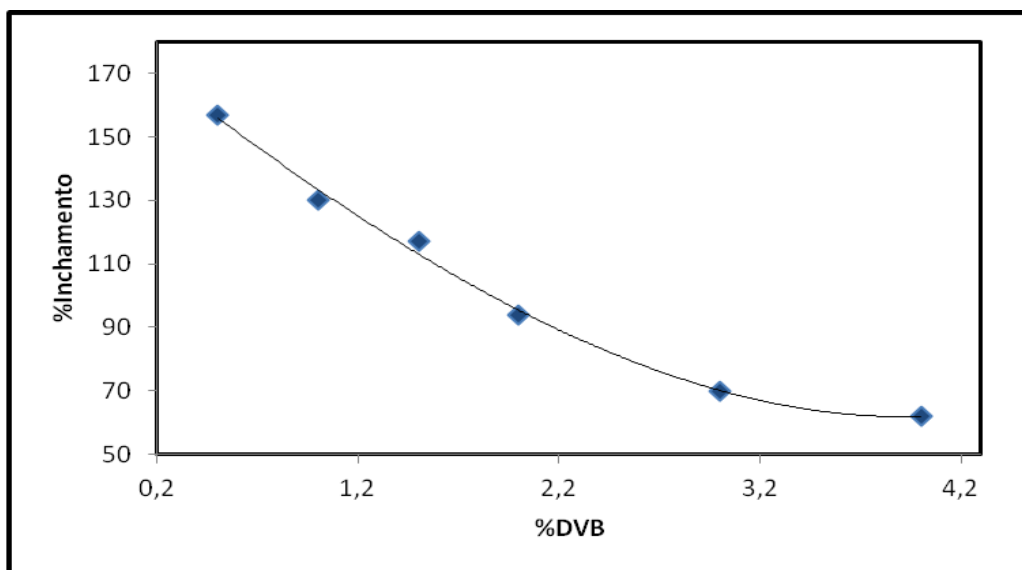


Figura 5.7. Gráfico correspondente à capacidade de inchamento em heptol das NPPS-NFE10 com o grau de reticulação (teor de DVB).

5.4 Avaliação da capacidade de retenção de surfactante pelas NPPS

5.4.1 Nanopartículas sintetizadas com SDS

Para determinação da capacidade de retenção de surfactante pelas NPPS-SDS foram feitas medidas de tensão interfacial de sistemas água/óleo utilizando apenas a amostra 01, conforme apresentado na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Tensão interfacial de sistemas água/heptol de acordo com o método de isolamento das NPPS-SDS da suspensão original. NPPS sintetizadas com 0,5% DVB e $C_{SDS} = 2,4$ mM.

Amostra	Sistema	γ (mN/m)
Referência	Água	40,1
Padrão de comparação	SDS (8,7 mM)	4,5
01	NPPS_ secas (eq. SDS 8,7 mM)	9,8
01	NPPS _1°centr. (eq. SDS 8,7 mM)	10,6
01	NPPS_ 2°centr. (eq. SDS 8,7 mM)	11,7
01	NPPS_ 3°centr. (eq. SDS 8,7 mM)	11,9

Quando a fase aquosa foi composta por uma suspensão contendo as NPPS_secas, se observou uma grande redução da tensão interfacial deste sistema, que se mostrou tão eficiente quanto a utilização do surfactante puro.

Com as sucessivas centrifugações seguidas de lavagem, observou-se que, a medida que se aumentava o número de repetições deste processo as NPPS_cent. conseguiam reduzir eficientemente a tensão interfacial água/heptol, mas não tanto quanto as suspensões formadas com as NPPS_secas, mostrando que, com o avanço das centrifugações se eliminava surfactante. Entretanto, com as NPPS obtidas após a quarta centrifugação não se observou variação na tensão interfacial do sistema água/heptol, quando comparado às NPPS provenientes da terceira centrifugação. Desse modo, a contribuição para a redução da tensão interfacial para o sistema avaliado teve influência apenas do surfactante que ficou retido nas nanopartículas e, que pelo processo de liberação deste em heptol, foi possível que atuasse na interface água/ óleo reduzindo a tensão.

Através desses resultados, pode-se inferir que as nanopartículas de poliestireno reticulado conseguem reter parte do surfactante utilizado na síntese das mesmas. Entretanto, não se pode determinar com precisão o percentual ou quantidade de surfactante que efetivamente permanece aderido às NPPS.

Em todos os sistemas apresentados na Tabela 5.5, a fase óleo foi heptol e a quantidade de NPPS utilizada foi de 25 mg em 10mL de água, quantidade determinada arbitrariamente a fim de obter uma suspensão aquosa de nanopartículas com concentração de SDS superior a CMC (8,1 mM), considerando-se o conjunto como sendo apenas o surfactante.

5.4.2 Nanopartículas sintetizadas com NFE-10

5.4.2.1 Curva padrão de NFE-10 por espectroscopia de UV-Vis

Uma varredura na região do ultravioleta do espectro eletromagnético para uma solução de concentração conhecida de nonilfenol etoxilado permitiu a obtenção do comprimento de onda máximo (de maior absorbância) dentro da faixa que vai de 0,0 a 1,0 de absorbância, faixa para a qual a Lei de Lambert-Beer é válida com confiança.

Para a substância em questão o comprimento de onda máximo foi $\lambda = 275$ nm, conforme mostrado na Figura 5.8.

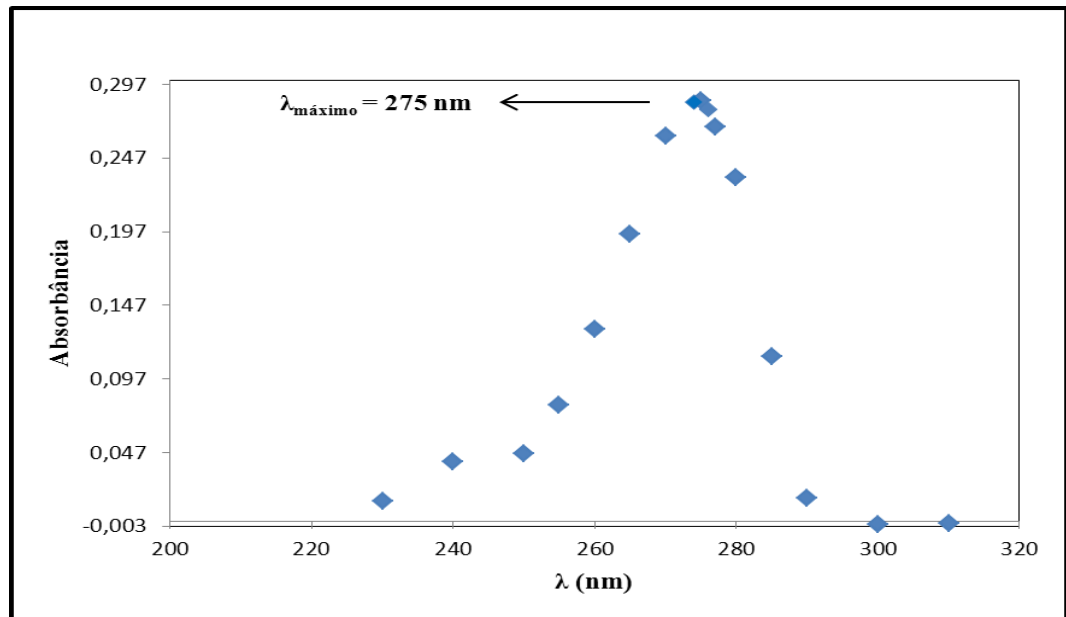


Figura 5.8. Varredura do espectro eletromagnético na região do UV com solução de NFE-10 (3CMC).

Com o conhecimento do comprimento de onda apropriado para o trabalho com NFE-10, lançou-se mão da medida de absorvância de uma série de soluções de concentração conhecidas deste surfactante. Assim, foi possível obter uma curva padrão para esta substância, que apresentou linearidade satisfatória da absorvância medida em função da concentração de NFE-10, uma vez que a curva padrão apresenta coeficiente de correlação maior que 0,99 (Figura 5.8).

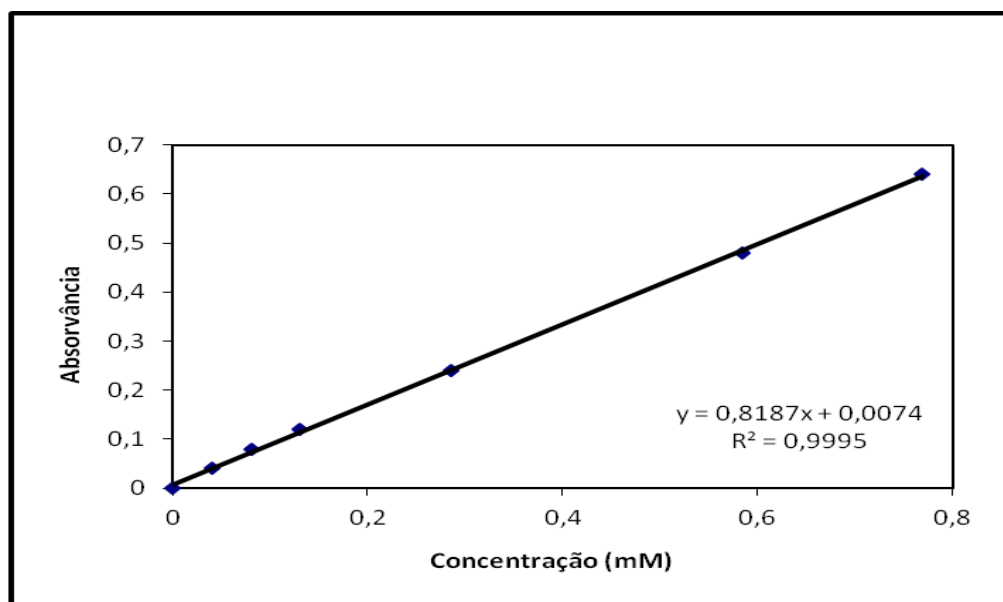


Figura 5.9. Curva de padrão do NFE-10 a 275 nm com soluções variando entre 0 e 10CMC.

5.4.2.2 Quantificação de NFE-10 retido pelas NPPS

Apartir da equação de reta que define a curva padrão de NFE-10, a concentração do surfactante foi calculada para cada amostra após cada centrifugação, onde y faz referência à absorbância e x à concentração, de modo que:

$$x = (y - 0,0074) / 0,8187$$

Os valores de absorbância listados a Tabela 5.7 foram calculados pela média entre três valores medidos, que apresentaram grande proximidade.

Tabela 5.6. Concentração de NFE-10 eliminado via centrifugação. NPPS sintetizadas com $C_{NFE10}=10\text{CMC}$.

PRIMEIRA CENTRIFUGAÇÃO			SEGUNDA CENTRIFUGAÇÃO		TERCEIRA CENTRIFUGAÇÃO	
Amostra - %DVB	Abs	C_{NFE-10} (mM)	Abs	C_{NFE-10} (mM)	Abs	C_{NFE-10} (mM)
08 – 0,5	0,275	0,326	0,062	0,067	0,027	0,024
09 – 1,0	0,270	0,320	0,056	0,059	0,032	0,029
10 – 1,5	0,267	0,318	0,049	0,051	0,029	0,026
11 – 2,0	0,258	0,307	0,044	0,045	0,027	0,024
12 – 3,0	0,164	0,190	0,029	0,026	0,026	0,023
13 – 4,0	0,141	0,162	0,021	0,017	0,016	0,010

O que se pode observar destes resultados é que, de maneira geral, para todas as amostras avaliadas (08 a 13) houve uma diminuição na concentração de surfactante do sobrenadante ao longo das centrifugações.

Na quarta centrifugação, que não foi mencionada na tabela, não se observou resíduo de surfactante, mostrando que todo surfactante que não ficou retido nas nanopartículas havia sido eliminado.

Então, alguns cálculos básicos foram efetuados a partir destes dados para se obter, por fim, o percentual de retenção de surfactante pelas NPPS-NFE10.

Cálculo da concentração de NFE-10 não retido:

$$C_{\text{NFE-10}} (\text{n\~ao retido}) = \sum C_{\text{NFE-10}} (\text{em cada centrifuga\~ao})$$

Cálculo da concentração de NFE-10 retido:

$$C_{\text{NFE-10}} (\text{retido}) = C_{\text{NFE-10}} (\text{inicial}) - C_{\text{NFE-10}} (\text{n\~ao retido})$$

Cálculo do percentual de retenção:

$$\% \text{ Reten\~ao} = \{n_{\text{NFE-10}} (\text{retido}) / n_{\text{NFE-10}} (\text{inicial})\} * 100\%$$

ou

$$\% \text{ Reten\~ao} = \{m_{\text{NFE-10}} (\text{retido}) / m_{\text{NFE-10}} (\text{inicial})\} * 100\%$$

Onde a $m_{\text{NFE-10}}$ (inicial) corresponde a 11,4 mg de acordo com o volume de suspensão centrifugado de 25 mL e concentração de 10CMC (0,8 mM).

Tabela 5.7. Percentual de retenção de NFE-10 pelas NPPS em função do grau de reticulação e estimativa da massa de NFE-10 por grama de nanopartículas.

Amostra	$C_{\text{NFE-10}}$ n\~ao retido (mM)	$C_{\text{NFE-10}}$ retido (mM)	$m_{\text{NFE-10}}$ retido (mg)	% Reten\~ao	m_{NPPS} centrifugada (g)	$m_{\text{NFE-10}}$ (mg)/g de NPPS
08	0,417	0,383	5,49	48,0	0,31	17,7
09	0,407	0,393	5,62	49,1	0,23	24,4
10	0,395	0,405	5,79	50,6	0,30	19,3
11	0,376	0,424	6,06	53,0	0,24	25,3
12	0,239	0,561	8,01	70,1	0,35	22,9
13	0,188	0,612	8,75	76,5	0,15	58,3

Os resultados deste ensaio mostraram que as NPPS são capazes de reter um percentual apreciável de surfactante (Tabela 5.8) e ainda, que os resultados desta análise

permite que se afirme, com base na variação do teor de DVB, que há uma maior retenção de NFE-10 pelas nanopartículas sintetizadas com maior grau de reticulação.

Este resultado sugere, então, que as moléculas de surfactante ficam mais fortemente retidas nas partículas com maior grau de reticulação, provavelmente, devido à menor área das cavidades presentes nelas e da menor flexibilidade das cadeias de poliestireno dessas partículas.

5.5 Modelo proposto para o mecanismo de atuação das NPPS

Com base na confirmação de que as nanopartículas de poliestireno podem inchar em heptol e de que elas conseguem reter surfactante em sua estrutura, é possível propor um modelo para o mecanismo de atuação das NPPS em óleo.

Este modelo considera que em meio aquoso, as moléculas de surfactante podem interagir com o polímero reticulado de tal modo que a sua cabeça polar fique direcionada para o meio de dispersão e que sua cauda apolar fique voltada para o interior da partícula (mostrado à esquerda na Figura 5.9). Entretanto, quando em contato com o óleo ocorre o inchamento do polímero, seguido da liberação do surfactante (apresentado à direita na Figura 5.9) que migrará para a interface água/óleo e atuará na redução da tensão interfacial entre os dois fluidos.

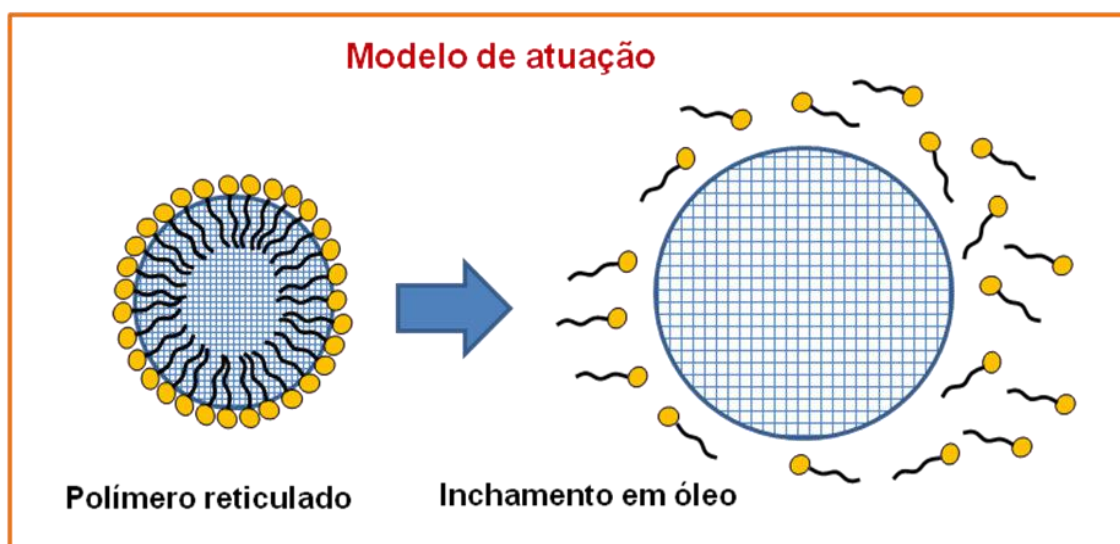


Figura 5.10. Modelo esquemático para o mecanismo de atuação das NPPS quando em contato com o óleo (petróleo).

5.6 Avaliação da capacidade de liberação do surfactante pelas NPPS e desempenho do surfactante por meio de medidas de tensão interfacial

Tendo em vista que foram observadas as características de inchamento em óleo pelas NPPS e que estas conseguem reter uma quantidade satisfatória de surfactante, dependendo do grau de reticulação, se faz necessária a avaliação da capacidade de liberação do surfactante pelas partículas e do desempenho deste na redução da tensão interfacial de sistemas água/óleo.

5.6.1 Em sistemas água/heptol

Todas as medidas de tensão interfacial foram realizadas conforme descrito na metodologia experimental desta monografia e os valores das medidas para cada amostra e respectivos padrões de comparação estão listados nas tabelas que seguem para cada surfactante avaliado.

5.6.1.1 NPPS-SDS

Conforme os resultados de capacidade de retenção de surfactante pelas NPPS-SDS, mostrados no tópico 5.5.1, as NPPS utilizadas nesta etapa do trabalho foram apenas as centrifugadas e lavadas por 3 vezes, uma vez que os resultados de medida de tensão interfacial estarão associados ao desempenho do surfactante que está retido pelas nanopartículas. Sendo assim, se pode inferir quanto a capacidade de liberação do surfactante e desempenho deste na interface água/óleo. A Tabela 5.9 mostra os valores de tensão interfacial em mN/m medidos para os sistemas NPPS-SDS/heptol e seu padrão de comparação SDS/heptol.

Tabela 5.8. Medidas de tensão interfacial de sistemas NPPS-SDS/heptol. NPPS sintetizadas com: (a) $C_{\text{SDS}} = 2,4 \text{ mM}$, (b) $C_{\text{SDS}} = \text{CMC}$ e (c) $C_{\text{SDS}} = 3\text{CMC}$.

Amostra	Sistema	$\gamma(\text{mN/m})$
Referência	Água	40,1
Padrão de comparação	SDS (8,7 mM > CMC)	4,5
01^a	NPPS 0,5% DVB (eq. SDS 8,7 mM)	11,9
02^a	NPPS 1,0% DVB (eq. SDS 8,7 mM)	9,9
03^a	NPPS 1,5% DVB (eq. SDS 8,7 mM)	8,2
04^b	NPPS 1,5% DVB (eq. SDS 8,7 mM)	7,9
05^c	NPPS 1,5% DVB (eq. SDS 8,7 mM)	7,4

Duas observações podem ser feitas acerca destes resultados: a primeira, que houve uma redução mais acentuada da tensão interfacial dos sistemas avaliados com o aumento do grau de reticulação das nanopartículas, sugerindo que uma maior quantidade de moléculas de surfactante permanece retida nestas partículas e que no processo de inchamento do polímero em óleo ocorre a liberação do SDS; a segunda, que o aumento da concentração do surfactante na síntese das nanopartículas (amostras 04 e 05) diminui ainda mais os valores de tensão interfacial dos sistemas avaliados quando se mantém constante o grau de reticulação (o mais eficiente que corresponde a 1,5% em DVB), pois, aumenta-se a quantidade de moléculas de surfactante retido nas NPPS como um todo, uma vez que o tamanho das partículas diminui com o aumento da concentração de surfactante e, para uma mesma massa de NPPS, a área contendo surfactante aumenta.

Entretanto as amostras 04 e 05 não tiveram seu grau de reticulação controlado, ou seja, o grau de reticulação foi efetivamente menor do que se esperava (devido a polimerização parcial do DVB pelo oxigênio atmosférico), assim pode-se sugerir que houve uma menor retenção de SDS pelas NPPS e que os valores de tensão poderiam ter sido ainda menores se o divinilbenzeno utilizado não estivesse polimerizado.

Tendo em vista que os sistemas compostos por NPPS-SDS estavam em desvantagem com relação a todos os sistemas avaliados, pois, parte do SDS que não ficou retido nas nanopartículas foi eliminado nas etapas de centrifugação e lavagem e, a quantidade de SDS contida nas NPPS utilizadas nas medidas de tensão interfacial não corresponde de maneira exata à quantidade de SDS presente no padrão de comparação, pode-se dizer com relação a redução da tensão interfacial que as nanopartículas foram bastante eficientes. Ainda mais se for levado em consideração que se o surfactante fosse

injetado em solução aquosa no reservatório, ocorreria grande perda de surfactante por adsorção na rocha. Portanto, estes nanocarreadores de surfactante propostos mostram uma certa viabilidade econômica nos processos de EOR.

5.6.1.2 NPPS-NFE10

Para as NPPS- NFE10, primeiro foi avaliado o efeito da concentração do surfactante na redução da tensão interfacial de modo a obter um sistema capaz de reduzir os valores a um valor igual ou menor que o valor observado para as soluções de surfactante puro (padrão de comparação). Assim, foram obtidos os resultados que se encontram na Tabela 5.9 e mostram que as partículas sintetizadas com a concentração de surfactante igual a 10CMC conseguem reduzir a tensão interfacial de sistemas água/heptol a um valor igual ao valor do padrão, que se encontra acima da CMC do NFE-10.

Tabela 5.9. Medidas de tensão interfacial de sistemas NPPS-NFE10/heptol para NPPS sintetizadas com 1,5% v/v de DVB.

Amostra	m _{NPPS} (mg)	Sistema	γ (mN/m)
Referência	---	Água	40,1
Padrão de comparação	---	NFE-10 (C > CMC)	3,9
06	120,0	NPPS – CMC	10,7
07	120,0	NPPS – 3 CMC	8,7
10	120,0	NPPS – 10 CMC	4,0

É conveniente lembrar que as amostras 06 e 07 não tiveram seu grau de reticulação controlado, ou seja, o grau de reticulação foi efetivamente menor do que o esperado (devido a polimerização parcial do DVB pelo oxigênio atmosférico), assim pode-se sugerir que houve uma menor retenção de NFE-10 pelas NPPS e que os valores de tensão poderiam ter atingido valores ainda mais baixos se o divinilbenzeno utilizado não estivesse polimerizado.

Uma informação bastante relevante obtida neste ensaio é que independente da natureza do surfactante utilizado para sintetizar as nanopartículas, é possível verificar a liberação de surfactante pelas NPPS, que neste caso pode se mostrar tão eficiente como quando utilizado sem estar contido em nanopartículas. Para tal, é necessário que as partículas consigam reter valores correspondentes de surfactante acima ou igual a CMC.

5.6.2 Em sistemas salmoura/heptol

A capacidade de liberação de surfactante pelas NPPS se mostrou bastante satisfatória nos sistemas água/óleo avaliados. Para finalizar este trabalho, os nanocarreadores foram avaliados em condições mais próximas das condições de um reservatório, como em condições salinas.

5.6.2.1 Nanopartículas sintetizadas com NFE-10

Na tabela 5.11 estão mostrados os resultados de tensão interfacial para os sistemas avaliados diante de alta salinidade.

Tabela 5.10. Medidas de tensão interfacial de sistemas NPPS-NFE10/heptol em condições de alta salinidade. NPPS sintetizadas com $C_{NFE10} = 10\text{CMC}$.

Amostra	m_{NPPS} (mg)	Sistema	$\gamma(\text{mN/m})$
Referência	---	Salmoura	38,0
Padrão de comparação	---	NFE-10 em salmoura – 3CMC	3,5
08	120,0	NPPS – 0,5% DVB	2,5
09	92,0	NPPS – 1,0% DVB	3,0
10	120,0	NPPS – 1,5% DVB	3,0
11	96,0	NPPS – 2,0% DVB	2,0
12	140,0	NPPS – 3,0% DVB	2,4
13	60,0	NPPS – 4,0% DVB	2,3

Os resultados obtidos foram satisfatórios, visto que todas as NPPS-NFE10 foram capazes de reduzir a tensão interfacial dos sistemas salmoura/heptol a valores menores que o padrão de comparação nas mesmas condições. Neste caso, não se pode tirar conclusões quanto à influência do grau de reticulação nestes resultados, uma vez que as quantidades em massa de NFE-10 retido pelas NPPS correspondem a valores superiores à CMC quando em suspensão aquosa e, portanto, a tensão interfacial não deve variar significativamente para concentrações de surfactante acima da CMC.

Quando são comparados os valores de tensão interfacial medidos com a amostra 10 na presença e na ausência de sal, é possível observar que, diante de alta salinidade, as

nanopartículas e surfactante foram mais eficientes na redução da tensão. Isto pode estar associado ao fato de que a desidratação da cabeça polar do surfactante (grupo etoxila), causada pelo sal, promove uma menor afinidade do surfactante com a fase aquosa (minimizando as perdas de surfactante para o meio aquoso), o que significa uma maior capacidade de aproximação das NPPS com interface água/óleo para que ocorra a liberação do surfactante. Sendo assim, o surfactante desidratado migra para o óleo com maior facilidade, pois aquele efeito melhora a interação do mesmo com o óleo.

Se comparar o resultado de tensão interfacial do sistema padrão (NFE > CMC) com os dos sistemas contendo NPPS, é possível perceber que o segundo caso consegue ser ainda mais eficiente na redução da tensão interfacial água/óleo, de modo que é possível sugerir que as nanopartículas estejam influenciando o processo de modo a diminuir esta tensão na interface.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

- Os resultados sugerem que em meio aquoso, um percentual razoável de surfactante permanece retido nas nanopartículas desenvolvidas. Entretanto, quando em contato com o óleo ocorre o inchamento das mesmas, seguido da liberação do surfactante para o meio, reduzindo então, a tensão interfacial do sistema água/óleo.
- O grau de reticulação (teor de DVB) das nanopartículas tem influência no seu desempenho nos sistemas água/óleo avaliados. Os resultados mostram que, quanto maior o grau de reticulação, maior é a redução da tensão interfacial quando em contato com o óleo, sugerindo que o surfactante tenha permanecido retido nestas partículas quando em contato com a água.
- O aumento da concentração do surfactante usado na obtenção das nanopartículas se mostrou eficiente na redução do tamanho das partículas, assim como na redução da tensão interfacial água/óleo. Portanto, quanto maior a concentração do surfactante, menor a partícula e maior a redução da tensão interfacial.
- As nanopartículas obtidas com NFE-10 (NPPS-NFE10) conseguiram reduzir a tensão interfacial de sistemas água/óleo a um valor igual ao obtido com o padrão de comparação, isto é, a solução aquosa de NFE-10.
- As NPPS-NFE10 foram mais eficientes na liberação do surfactante na presença de soluções salinas. Este resultado é bastante interessante, pois o ensaio levou em consideração uma importante condição de produção.
- Os resultados obtidos sugerem também, que é possível utilizar um surfactante que corresponda às exigências da indústria de petróleo atual, ou seja, que apresente um desempenho mais eficiente na redução da tensão interfacial dos sistemas água/óleo e que seja ambientalmente adequado.
- Por fim, o modelo proposto para a liberação controlada de surfactante em óleo a partir de nanopartículas de poliestireno é um sistema promissor para a melhoria de métodos químicos de EOR.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AYATOLLAHI, S., ZERAFAT, M. M. Nanotechnology- Assisted EOR Techniques: New Solutions to Old Challenges; *SPE Internacional*, SPE 157094, 2013.

COSTA ,H. M., VISCONTE, L. L. Y.; NUNES R. C. R., FURTADO, C. R. G. Aspectos Históricos da Vulcanização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 13, N° 2, 125-129, 2003.

CURBELO, F. D. S., Recuperação Avançada de Petróleo utilizando Tensoativos. Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 2006.

FOX, G. J., BLOOR. D. M., HOLZWART, J. F., WYN-JONES, E. Use of Isothermal Titration Microcalorimetry to Monitor the Adsorption/Desorption. Processes of Sodium Dodecyl Sulfate with Neutral Polymers. *Langmuir* 14, 1026-1030, 1998.

HARKINS,W.D. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. *Journal of American Chemical Society*, Vol.69 (6), 1428-1444,1947.

KIM, S., KIM, C. A., CHOI, Y. H., JUNG, M. Y. Synthesis of Polystyrene Nanoparticles with Different Surface Modification by Emulsion Polymerization and Measurement of IgG Adsorption and Stability for the Application in Latex-Protein Complex Based Solid-Phase Immunoassay. *Polymer Bulletin*, 62, 23-32, 2009.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1985.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1999.

MIN, K. W., RAY, W. H. On the Mathematical Modeling of Emulsion Polymerization Reactors. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, Vol. 11 (2), 177-255, 1974

MITTAL, K. L., **Solution Chemistry of Surfactants**, Vol. 1, 1ª Ed., New York, Plenum Press, 1979.

NGUYEN, P. T., DO, B. P. H., PHAM, D.K, NGUYEN, H. A., DAO, D. Q. P., NGUYEN, B. D. Evaluation on the EOR Potencial Capacity of the Synthesized Composite Silica-Core/Polymer-Shell Nanoparticles Blended with Surfactant Systems for the HPHT Offshore Reservoir Conditions; *SPE Internacional*, SPE 157127, 2012.

OGOLO, N. A., OLAFUYI, O. A., ONYEKONWU, M. O. Enhanced Oil Recovery Using Nanoparticles, *SPE Internacional*, SPE 160847, 2012.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 1ª Ed., New York: Interscience Publication, 1978.

SANTOS, F. K. G., ALVES, J. V., DANTAS, T. N. C., NETO, A. A. D., DUTRA JR., T. V., NETO, E. L. B. Determinação da Concentração Micelar Crítica de Tensoativos Obtidos a Partir de Óleos Vegetais para Uso na Recuperação Avançada de Petróleo, 4º *PDPETRO*, Campinas, SP 2.1.72 – 1 / 21-24 de Outubro de 2007.

SCHAFFAZICK , S. R., GUTERRES, S. S. Caracterização e Estabilidade Físico-Química de Sistemas Poliméricos Nanoparticulados para Administração de Fármacos. *Química Nova*, Vol. 26, No. 5, 726-737, 2003.

SCHICK, M. J. **Nonionic Surfactants: Physical Chemistry (Surfactant Science Series)**. Editora Marcel Dekker, New York, Vol. 23, 1987.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants – Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, first paperback edition, Cambridge University, New York, 2010.

SHOWELL, M. S. **Handbook of Detergents – Part D: Formulation (Surfactant Science Series)**. Editora Taylor e Francis, Boca Raton - FL, Vol. 128, 2005.

SMITH, W. & EWART, R.H. (1948), "Kinetics of Emulsion Polymerization", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 16, N° 6, 592-599, 1948.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Editora Interciência 2ªEd., Rio de Janeiro, 2001.

TZIMAS, E., GEORGAKAKI, A., GARCIA CORTES, C., PETEVES, S.D. Enhanced Oil Recovery using Carbon Dioxide in the European Energy System. Report EUR 21895 EN, 2005.

VILLAMIZAR, L., LOHATEERAPARP, P., HARWELL, J., RESASCO, D., SHIAU, B. Interfacially Active SWNT/Silica Nanohybrid Used in Enhanced Oil Recovery; *SPE Internacional*, SPE 129901, 2010.

WANG, W., GU, Y. Interactions of Alkaline Solutions With Oil-Brine-Rock Systems in ASP Flood Processes. *Petroleum Society, Canadian International Petroleum Conference*, Paper 142, 2003.

WANG, Y., HAN, B., YAN, H. Microcalorimetry Study of Interaction between Ionic Surfactants and Hydrophobically Modified Polymers in Aqueous Solutions. *Langmuir*, 13, 3119-3123, 1997.